ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

102. BAND, 5./6. HEFT

MIT 15 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am 19. Oktober 1922

Inhalt.

Bücherschau.

Die Löslichkeit des Bariumselenats.

Von

Julius Meyer und Walter Friedrich.

(Aus der anorgan. Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 2. 7. 22.)

Bei einer Untersuchung über komplexe Chromiselenate hatten sich Jul. Meyer und L. Speich[1]) vergeblich bemüht, die Selensäure, die sonst eine so überaus grosse Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten mit der Schwefelsäure aufweist, quantitativ als Bariumselenat auszufällen und in dieser Verbindungsform zur Wägung zu bringen. Im Gegensatz zum schwefelsauren Barium ist das selensaure Barium in Wasser bereits derartig löslich, dass es nicht möglich ist, Selenationen so vollkommen durch Bariumsalze niederzuschlagen, dass eine gewichtsanalytische Bestimmung auf diesem Wege möglich ist. Diese störende Löslichkeit des $BaSeO_4$ ist schon von H. Rose[2]) bei einer Untersuchung über das Verhalten des selensauren Bariums gegen kohlensaure Alkalien erkannt worden. Denn Bariumselenat wird nach Rose schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine wässerige Lösung von Soda vollständig in $BaCO_3$ und Na_2SeO_4 umgesetzt. H. Rose schreibt: „Dieses von dem der schwefelsauren Baryterde abweichende Verhalten rührt von einer geringen Löslichkeit der selensauren Baryterde in Wasser her. Hat man sie mit Wasser von gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur behandelt, so löst dasselbe soviel auf, dass in der filtrierten Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure eine geringe Trübung hervorgebracht wird. Noch weit mehr wird von der selensauren Baryterde gelöst, wenn sie

[1]) Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **118**, 1 (1921).
[2]) H. Rose, Pogg. Ann. **95**, 432 (1830).

mit verdünnten Säuren behandelt wird." Auch auf einen anderen analytischen Nachteil bei der Fällung der Selensäure als Bariumsalz weist H. Rose[1]) später hin, nämlich auf das grosse Adsorptionsvermögen des $BaSeO_4$ für andere Salze. „Die selensaure Baryterde hat in einem weit grösseren Grade, als dies bei der schwefelsauren Baryterde der Fall ist, die Neigung, sich mit anderen Salzen, und zwar nicht nur mit den schwerlöslichen, sondern auch mit den leichtlöslichen, so innig zu verbinden, dass diese nicht durch Behandlung mit heissem Wasser zu trennen sind. Wenn man so lange ausgewaschen hat, dass im Waschwasser keine Spuren von Baryterde vermittels verdünnter Schwefelsäure zu entdecken sind, so können in der ausgewaschenen selensauren Baryterde nicht unbedeutende Mengen von salzsaurer Baryterde, von salpetersaurer Baryterde, von chlorsaurer Baryterde und anderen Baryterdesalzen enthalten sein. Dann ist ferner die selensaure Baryterde durchaus nicht so unlöslich wie die schwefelsaure Baryterde, namentlich nicht in verdünnten Säuren . . . Es ergibt sich aus allen diesen Versuchen, dass die Selensäure nicht auf die Weise quantitativ bestimmt werden kann, dass man sie als selensaure Baryterde fällt."

Diese Schwierigkeiten haben Jul. Meyer[2]) und L. Speich[3]) in vollem Umfange bestätigen können, als sie die quantitative Fällbarkeit des Bariumselenats unter verschiedenen Bedingungen prüften. Sie gingen bei ihren Versuchen von einer Natriumselenatlösung aus, von der 10 ccm beim Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure und nachfolgendem Glühen im Durchschnitt 0·1387 g $NaCl$ und bei der Reduktion mit konzentrierter Salzsäure und mit Hydrazin im Durchschnitt 0·0941 g Se geliefert hatten. Diese Urlösung enthielt demnach in 10 ccm 0·2245 g Na_2SeO_4, woraus sich dann 0·3331 g $BaSeO_4$ berechnen. Diese Selenatlösung wurde nun unter verschiedenen Bedingungen gefällt, indem je 10 ccm Lösung mit 5 ccm einer Bariumchloridlösung versetzt wurden, die so eingestellt war, dass die vorhandene Menge Na_2SeO_4 gerade umgesetzt wurde, ohne dass ein merklicher Überschuss von $BaCl_2$ zurückblieb. Das ausgefällte Bariumselenat wurde in einen Platin-Neubauer-Tiegel filtriert, mit 2 ccm kaltem Wasser ausgewaschen und dann bei 160° bis 170° getrocknet. Die wechselnden Versuchsbedingungen und ihr Einfluss auf die ausgefällte Bariumselenatmenge sind im folgenden dargelegt.

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **113**, 472 (1861).
[2]) Jul. Meyer, Unveröffentlichte Beobachtungen.
[3]) L. Speich, Diss. Breslau 1920, S. 45.

10 ccm Na_2SeO_4-Lösung, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm $BaCl_2$-Lösung in der Kälte gefällt, ergaben statt der oben berechneten Menge von 0·3331 g $BaSeO_4$ im Mittel nur 0·3278 g, so dass also 46 mg $BaSeO_4$ im Liter Wasser gelöst geblieben waren. Dabei darf allerdings nicht übersehen werden, dass es sich hier nicht um reines Wasser handelt, sondern um eine verdünnte Natriumchloridlösung. Bei einer Verdünnung mit 50 ccm Wasser unter sonst gleichen Bedingungen wurden 0·3321 g $BaSeO_4$ erhalten, so dass die Löslichkeit hier 15 mg $BaSeO_4$ beträgt. Der Unterschied gegenüber der vorhergehenden verdünnten Lösung ist auf die höhere Natriumchloridkonzentration zurückzuführen.

Es geht also schon aus diesen beiden Versuchen hervor, dass das Bariumselenat eine erheblich grössere Löslichkeit in Wasser und verdünnten Salzlösungen als das Bariumsulfat besitzt, von dem sich nach Holleman[1]) 1 Teil bei 18·4° in 429700 Teilen Wasser, bei 37·7° in 320000 Teilen Wasser löst.

Etwas andere Zahlen erhielten wir, als wir die Fällung des Bariumselenats in der Siedehitze vorgenommen hatten und erst nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtrierten. 10 ccm Natriumselenatlösung wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und wie oben gefällt. Es ergaben sich im Mittel mehrerer Versuche 0·3262 g $BaSeO_4$, was einer Löslichkeit von 60 mg $BaSeO_4$ im Liter entspricht. Bei einer Verdünnung mit 50 ccm Wasser wurden unter gleichen Bedingungen 0·3298 g $BaSeO_4$ erhalten, so dass die Löslichkeit 51 mg $BaSeO_4$ beträgt, wiederum etwas geringer als bei der mit 100 ccm Wasser verdünnten Lösung, weil hier die $NaCl$-Konzentration etwas höher ist.

Je verdünnter die Lösung ist, desto mehr Bariumselenat bleibt also in Lösung und die Fällung ist niemals quantitativ.

Sehr bedeutend ist der Einfluss geringer Säuremengen auf die Löslichkeit des $BaSeO_4$. Es wurden je 10 ccm Natriumselenatlösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit wachsenden Mengen 10%iger Salzsäure versetzt, worauf wie oben gefällt wurde. Bei Zusatz von 1 ccm dieser Salzsäure fielen im Mittel 0·3243 g $BaSeO_4$ aus, bei Zusatz von 5 ccm Salzsäure 0·3232 g und bei Zusatz von 10 ccm Salzsäure 0·3212 g $BaSeO_4$. Die Löslichkeit des Bariumselenats wird also schon durch Zusatz von 1 ccm 10%iger Salzsäure zu 65 ccm Lösung um mehr als 120 mg erhöht.

Im entgegengesetzten Sinne wie die Salzsäure wirkt Alkohol, durch

[1]) A. F. Holleman, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 130 (1893).

dessen Zusatz die Löslichkeit des Bariumselenats herabgedrückt wird, aber leicht auch andere Salze mitausgefällt werden. Versuche, die Ausfällung des $BaSeO_4$ durch Verwendung eines Gemisches von Salzsäure und Alkohol quantitativ zu gestalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Um die Löslichkeit des Bariumselenats in reinem Wasser zu bestimmen, wandten Jul. Meyer und L. Speich[1]) dann das Leitfähigkeitsverfahren an. Da aber die Beweglichkeit des Selenations nicht bekannt war, so nahmen sie in erster Annäherung diese Grösse um 5 Einheiten kleiner als die Beweglichkeit des Sulfations an. Auf Grund dieses Wertes fanden sie, dass in 1 Liter kalt gesättigter Bariumselenatlösung 65·8 mg, in 1 Liter heiss gesättigter Lösung 70 mg $BaSeO_4$ enthalten sind. Diese Zahlen sind aber nur als Annäherungswerte zu betrachten und es ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, die Löslichkeit des $BaSeO_4$ möglichst genau zu bestimmen.

Der unmittelbare Weg, die gelöste Bariumselenatmenge durch Eindampfen einer gesättigten Lösung festzulegen, erschien uns nach den von Jul. Meyer und L. Speich gemachten Erfahrungen nicht genügend genau. Ebensowenig empfehlenswert schien uns ein Verfahren zu sein, bei dem das Barium des gelösten Bariumselenats durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und zur Wägung gebracht wurde. Wir kehrten daher zur Bestimmung der Löslichkeit mittels des Leitfähigkeitsverfahrens zurück.

Bezeichnen wir mit $\varkappa$ das elektrische Leitvermögen einer Salzlösung in 1/cm Ohm, mit η die Äquivalentkonzentration dieser Lösung, d. h. ihre Konzentration, gemessen nach Grammäquivalenten des gelösten Stoffes im ccm der Lösung, so kann man das Äquivalentleitvermögen Λ der Lösung gleich

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$$

setzen. Nach Kohlrausch[2]) ist nun das Äquivalentleitvermögen einer Lösung bei unendlicher Verdünnung gleich der Summe der Beweglichkeiten seiner Ionen, also

$$\Lambda_\infty = l_K + l_A .$$

Sind uns also die Beweglichkeiten der Ionen bekannt, so können wir die Äquivalentkonzentration η der Lösung berechnen, wenn wir die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ gemessen haben, denn es ist

[1]) L. Speich, Diss. Breslau 1920.

[2]) Fr. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 226 (1876).

$$\eta = \frac{\varkappa}{\Lambda_\infty} = \frac{\varkappa}{l_K + l_A}.$$

Da die Ionenbeweglichkeit des Bariums mit genügender Sicherheit bekannt ist[1]), so hatte sich die vorliegende Untersuchung ausser mit der Bestimmung des Leitvermögens der gesättigten Bariumselenatlösungen noch mit der Festlegung des Zahlenwertes der Beweglichkeit des Selenations zu befassen.

I. Die Beweglichkeit des Selenations.

Die Grösse der Beweglichkeit des Selenations wurde in der üblichen Weise dadurch bestimmt, dass das Leitvermögen einer Lösung eines leichtlöslichen Selenats von wechselnder, aber bekannter Konzentration gemessen und ausgewertet wurde. Recht geeignet für diese Zwecke waren das Natriumselenatdekahydrat $Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$ und das Kaliumselenat K_2SeO_4. Beide Salze wurden durch Neutralisation von reiner, verdünnter Selensäure, die nach dem Verfahren von Jul. Meyer und H. Moldenhauer[2]) dargestellt worden war, mit reiner Natronlauge, beziehungsweise mit umkristallisiertem Kaliumkarbonat gewonnen. Zur weiteren Reinigung waren sie noch wiederholt umkristallisiert worden. Eine quantitative Bestimmung des Selengehaltes beider Salze ergab die berechneten Mengen, so dass wir es mit Salzen des erforderlichen Reinheitsgrades zu tun haben.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in üblicher Weise nach dem Kohlrauschschen Wechselstrom-Telephonverfahren vorgenommen, wobei sich ein Feld-Kopffernhörer ausgezeichnet bewährte.

Das zu den Lösungen verwendete Wasser wurde aus dem destillierten Wasser des hiesigen Institutes ($\varkappa = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$) durch Entlüften mittels der von Li Herrmann[3]) angegebenen Apparatur dargestellt. Bei 25° war nach 24stündigem Durchleiten reinster Luft $\varkappa = 0{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$, nach 48stündigem Durchleiten $\varkappa = 0{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$. Bei 18° wurde eine Grenzleitfähigkeit von $0{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Diese Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers wurde später bei der Auswertung des Leitvermögens der Lösungen in Rechnung gestellt und abgezogen.

Die Lösungen wurden nach den gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln unter Anwendung geeichter Messkolben und Pipetten hergestellt.

Die Bestimmung der Kapazität des benutzten Widerstandsgefässes erfolgte mittels einer Lösung von Kaliumchlorid, das einen Gehalt von

---

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 214.

[2]) Jul. Meyer und H. Moldenhauer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **116**, 193 (1921).

[3]) Li Herrmann, Diss. Breslau **1921**.

99·92 % *KCl* aufwies, und mittels Lösungen von Natrium- und Kaliumsulfat genau bekannten Gehaltes. Bei der endgültigen Auswertung wurden aber die Sulfatwerte nicht benutzt, weil die mit ihrer Hilfe festgestellte Kapazität um 1 % kleiner war als die mit *KCl* ermittelte, wenn das von Jones[1]) gefundene Leitvermögen des Na_2SO_4 und K_2SO_4 zugrunde gelegt wurde. Es finden sich nämlich hier einige Widersprüche merkwürdigen Charakters. Es wird z. B. von Jones beim Natriumsulfat eine Zunahme der Unterschiede im Leitvermögen von 5 auf 10 Einheiten zwischen der Verdünnung $v = 512$ und $v = 1024$ einerseits und $v = 1024$ und $v = 2048$ andererseits festgestellt[2]), während eine Abnahme zu erwarten ist. Dass diese Beobachtungen einwandfrei sind, muss bezweifelt werden, zumal nach den Messungen von Walden sich derartige Unregelmässigkeiten weder beim Magnesium-[3]) noch beim Kaliumsulfat[4]), nach den Messungen von Franke[5]) auch nicht beim Nickel-, Kobalt- oder Thallosulfat zeigen. Dieser Unterschied von 1 % bei den Kapazitätswerten aus den Chlorid- und den Sulfatmessungen verschwindet übrigens bei Zugrundelegung der K_2SO_4-Messungen von Walden[6]), der für das Leitvermögen dieses Salzes etwa um 1 % höhere Werte als Jones erhalten hat. Trotzdem haben wir die Kapazität unseres Leitfähigkeitsgefässes nur mit Hilfe der sehr zuverlässigen *KCl*-Messungen bestimmt. Als Mittel aus 16 Messungen, bei denen die Verdünnungen zwischen $v = 8$ und $v = 128$ lagen und die bei 25° ausgeführt worden waren, ergab sich die Kapazität zu $C = 0{\cdot}2181$, wobei die grössten Abweichungen dieser 16 Messungen untereinander 1·3 % betrugen.

Leitfähigkeit von Natriumselenatlösungen.

Zur Bestimmung des Leitvermögens der Na_2SeO_4-Lösungen wurde von zwei besonders hergestellten Lösungen ausgegangen, die in der üblichen Weise verdünnt wurden und bei den Messungen innerhalb der kleinen Versuchsfehler stets dieselben Ergebnisse lieferten. Durch diese Übereinstimmung wird sowohl die Identität der beiden Urlösungen als auch die Reinheit des verwendeten Salzes sichergestellt. Eine jede Lösung wurde mit zwei verschiedenen Vergleichswiderständen je fünfmal

[1]) H. C. Jones, Public. Carnegie Inst. Wash. Nr. **170**, 191 (1912).
[2]) Vgl. Kohlrausch-Holborn, 2. Aufl., S. 175.
[3]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 529 (1887).
[4]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 49 (1888).
[5]) E. Franke, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 463 (1895).
[6]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 49 (1888).

durchgemessen, so dass das schliesslich ausgewertete Leitvermögen das Ergebnis von 20 Messungen ist. Aus den so gefundenen Mittelwerten der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Temperaturen haben wir dann das Äquivalentleitvermögen berechnet und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Leitfähigkeit von Kaliumselenatlösungen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen des Kaliumselenats wurde in gleicher Weise wie beim Natriumselenat vorgenommen. Auch hier ist die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Wassers in Abzug gebracht worden. Die Ergebnisse, auf Äquivalentleitfähigkeiten umgerechnet, sind in Tabelle 2 niedergelegt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass das Natriumselenat der von W. Ostwald[1]) aufgefundenen Regelmässigkeit gehorcht, derzufolge bei den Natriumsalzen der Zuwachs der Äquivalentleitfähigkeit bei 25° zwischen den Verdünnungen $v = 32$ und $v = 1024$ gleich $n \cdot 10$ ist, wo n die Basizität der Säure bedeutet. Beim Natriumselenat ist dieser Unterschied gleich 19·1, so dass sich die Selensäure also auch aus den Leitfähigkeitsmessungen als zweibasisch ergibt. Beim Kaliumselenat beträgt der entsprechende Unterschied 21·3.

Berechnung der Beweglichkeit des Selenations.

Da uns einerseits die Beweglichkeiten des *K*- und des *Na*-Ions recht genau bekannt sind und da andererseits das Äquivalentleitvermögen der beiden untersuchten Salze bei unendlich grosser Verdünnung nach Kohlrausch gleich der Summe der Beweglichkeiten des *K*- bzw. des *Na*-Ions und des Selenations ist, so lässt sich die Beweglichkeit des Selenations berechnen, wenn das Leitvermögen der beiden Salze bei unendlicher Verdünnung bekannt ist. Indessen ist eine theoretisch sicherbegründete Beziehung zwischen Leitvermögen und Konzentration bisher nicht aufgefunden worden, so dass man sich zur Auswertung des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung auf die graphische Extrapolation oder auf empirisch gefundene Näherungsformeln stützen muss. Von den verschiedenen Gleichungen, welche die Abhängigkeit des Äquivalentleitvermögens Λ_0 bei unendlicher Verdünnung von dem Leitvermögen Λ_n bei der Konzentration m_n darstellen, wollen wir folgende beiden

$$\Lambda_0 = \Lambda_n + a\sqrt{m_n} \quad \text{und} \quad \Lambda_0 = \Lambda_n + b\sqrt[3]{m_n}$$

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 105 (1887).

Tabelle 1.

Äquivalentleitvermögen des Natriumselenats.

$t^0 =$	$v =$ 2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
5	43·75	50·70	57·30	61·94	67·10	71·50	73·27	75·80	77·90	79·10	80·00
18	53·58	64·23	73·68	80·72	86·30	90·32	93·95	97·90	100·60	102·60	104·04
25	62·40	74·80	85·80	94·00	100·30	105·50	109·30	113·90	117·10	119·40	121·05
35	76·97	92·26	105·84	116·00	123·73	130·24	134·90	141·70 (?)	143·70	147·20	149·30
50	104·40	124·10	140·30	154·40	164·80	174·05	178·50	—	194·52	198·70	201·40

Tabelle 2.

Äquivalentleitvermögen des Kaliumselenats.

$t^0 =$	$v =$ 2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
5	54·41	62·39	70·90	76·68	79·58	84·84	88·10	91·46	93·79	95·56	96·63
18	70·89	81·29	92·37	99·90	106·10	110·54	114·79	119·20	122·20	124·51	125·98
25	82·31	95·28	105·87	115·37	122·35	129·04	133·52	137·68	141·16	143·63	145·40
35	101·50	117·50	130·46	142·29	150·86	159·10	165·40	169·74	174·05	177·01	179·27
50	137·00	158·57	176·06	192·02	203·58	214·70	222·50	229·05	234·36	238·88	241·92

benutzen, die von Kohlrausch[1]) aufgestellt und in jüngster Zeit von R. Lorenz[2]) in mehreren Abhandlungen auf ihre Gültigkeit geprüft worden sind. Lorenz kommt zu dem Schluss, dass beide Gleichungen dem vorliegenden Versuchsmaterial genügen, dass jedoch die Grenzwerte des daraus erhaltenen Äquivalentleitvermögens etwas verschieden ausfallen, je nachdem sie mit a oder mit b errechnet werden, und zwar lieferte ihm die Anwendung der Konstanten b die höheren Werte. Es zeigte sich nun, dass beide Gleichungen in dem vorliegenden Falle sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Die Konstanten a und b lassen sich aus den Äquivalentleitvermögen bei zwei verschiedenen, bekannten Konzentrationen m_n und m_{n_1} berechnen, da

$$a^n_{n_1} = \frac{\Lambda_{n_1} - \Lambda_n}{\sqrt{m_n} - \sqrt{m_{n_1}}} \quad \text{und} \quad b^n_{n_1} = \frac{\Lambda_{n_1} - \Lambda_n}{\sqrt[3]{m_n} - \sqrt[3]{m_{n_1}}}$$

ist. Aus Tabelle 1 erhalten wir für das Natriumselenat bei 18° für die Konzentrationen 2, 4, 8, 16 und 32 so den Mittelwert $b = 68{\cdot}5$. Wertet man mit Hilfe dieser Konstanten nun für die gleichen Konzentrationen das Äquivalentleitvermögen Λ_0 des Na_2SeO_4 für unendliche Verdünnung bei 18° aus, so ergeben sich die Werte 107·95, 107·38, 107·93, 107·91, 107·88 und 107·44. Das Mittel dieser unter sich recht gut übereinstimmenden Werte ist also

$$= 107{\cdot}75.$$

Die Konstante a der anderen Gleichung berechnen wir für Na_2SeO_4 bei 18° aus Tabelle 1 für $v = 32$, 64, 128, 256, 512, 1024 und 2048 im Mittel zu $a = 149{\cdot}98$. Mit Hilfe dieser Konstanten ergibt sich dann das Äquivalentleitvermögen des Natriumselenats bei 18° und unendlicher Verdünnung zu 107·19, 107·27, 107·23, 107·30 und 107·38, im Mittel also zu

$$= 107{\cdot}28.$$

Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Gleichungen ist sehr befriedigend und wir setzen als Mittelwert

$$\Lambda_0 = l_{Na} + l_{1/2 SeO_4} = 107{\cdot}51.$$

Da die Ionenbeweglichkeit des Na $l = 43{\cdot}5$ bei 18° ist, so folgt die Beweglichkeit des Selenations $l_{1/2 SeO_4} = 107{\cdot}51 - 43{\cdot}5 =$

$$^{18^\circ} l_{1/2 SeO_4} = 64{\cdot}01.$$

Aus den bei 25° ausgeführten Messungen der Leitfähigkeit des Natriumselenats ergibt sich in ganz entsprechender Weise $a = 178{\cdot}7$ und

[1]) Fr. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[2]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **108**, 81 (1919).

$b = 77{\cdot}6$. Daraus folgt dann das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_0 = 125{\cdot}23$ und $124{\cdot}54$, im Mittel also

$$\Lambda_0 = 124{\cdot}88.$$

Daraus folgt dann weiter die Beweglichkeit des Selenations

$$^{25^\circ}l_{1/_2 SeO_4} = 73{\cdot}68.$$

Die Beweglichkeit des Natriumions ist hierbei mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von 18° auf 25° umgerechnet worden.

In ganz entsprechender Weise wie hier aus dem Leitvermögen des Natriumselenats wurde die Beweglichkeit des Selenations aus dem Leitvermögen der Kaliumselenatlösungen nach Tabelle 2 berechnet und es ergab sich das Leitvermögen des K_2SeO_4 bei unendlicher Verdünnung zu

$$^{18^\circ}\Lambda_{1/_2 K_2SeO_4} = 129{\cdot}72$$

und

$$^{25^\circ}\Lambda_{1/_2 K_2SeO_4} = 149{\cdot}50.$$

Daraus folgt dann schliesslich die Ionenbeweglichkeit

$$^{18^\circ}l_{1/_2 SeO_4} = 65{\cdot}12$$

und

$$^{25^\circ}l_{1/_2 SeO_4} = 74{\cdot}80.$$

Als Mittel der Selenationbeweglichkeit aus den Messungen an den *Na*- und den *K*-Selenatlösungen ergibt sich dann schliesslich

$$l_{1/_2 SeO_4} = 64{\cdot}57 \text{ bei } 18^\circ,$$
$$l_{1/_2 SeO_4} = 74{\cdot}24 \text{ bei } 25^\circ.$$

Benutzt man nun umgekehrt diese Mittelwerte der Beweglichkeit des Selenations zur Berechnung des Leitvermögens des Kalium-, Natrium- und Bariumselenats, so gelangt man zu den Tabellen 3 und 4, welche neben dem Leitvermögen der genannten Salze auch noch die Beweglichkeiten des *K*-, *Na*- und *Ba*-Ions einerseits und die des SeO_4-Ions andererseits enthält. Zum Vergleich ist auch noch die Beweglichkeit des Sulfations herangezogen worden.

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens des Selenations.

Unter dem Temperaturkoeffizienten c des Leitvermögens einer Lösung versteht man den Quotienten aus dem Zuwachs des Leitvermögens mit der Temperatur in das Leitvermögen bei der Ausgangstemperatur. Es ist also

$$c_t = \frac{1 \cdot (\varkappa_1 - \varkappa_2)}{\varkappa_t (t_1 - t_2)}.$$

wo $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die bei den Temperaturen t_1 und t_2 gemessenen Leitvermögen sind. Für die Temperaturintervalle 18° bis 25° und 25° bis 35° ergibt sich mit Hilfe dieser Formel als Mittelwert der Messungen der Leitfähigkeit zwischen $v = 2$ und 2048 für Natriumselenat

$$c = 234{\cdot}9 \cdot 10^{-4},$$

für Kaliumselenat

$$c = 220{\cdot}0 \cdot 10^{-4}.$$

Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur, die durch die Beziehung

$$\varkappa_{t_1} = \varkappa_{t_2}[1 + c(t_1 - t_2)]$$

gegeben ist, verläuft einigermassen geradlinig, aber nicht genau. Zwecks grösserer Genauigkeit nimmt man daher noch ein quadratisches Glied hinzu, so dass wir die Gleichung

$$\varkappa_{t_1} = \varkappa_{t_2}[1 + c(t_1 - t_2) + c'(t_1 - t_2)^2]$$

erhalten. Die Konstanten c und c' hängen insofern voneinander ab, als sie durch die empirisch gefundene Gleichung

$$c' = 0{\cdot}0163\,(c - 0{\cdot}0174)$$

miteinander verbunden sind, d. h. der Temperaturkoeffizient ist durch die eine Konstante c tatsächlich gegeben. Macht man nun die wahrscheinliche Annahme, dass die Konstante c' für den Ionenzustand denselben Gesetzen folgt wie bei den Salzlösungen, so haben wir zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit des SeO_4-Ions die Gleichungen

$$^{25^\circ}l_{1/2\,SeO_4} = {}^{18^\circ}l_{1/2\,SeO_4}[1 + c(25 - 18) + c'(25 - 18)^2]$$

und

$$c' = 0{\cdot}0163\,(c - 0{\cdot}0174).$$

Setzt man nun $^{25^\circ}l_{1/2\,SeO_4}$ und $^{18^\circ}l_{1/2\,SeO_4}$ aus den Tabellen 3 und 4 ein, so ergibt sich schliesslich $c = 210 \cdot 10^{-4}$ und $c' = 49 \cdot 10^{-6}$.

Bei additiver Zusammensetzung des Temperaturkoeffizienten eines Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung aus den Temperaturkoeffizienten der zugehörigen Ionen ergeben sich, wenn die von Kohlrausch und Holborn[1]) angeführten Temperaturkoeffizienten des K- und des Na-Ions zugrunde gelegt werden, für das Kalium- und Natriumselenat bei unendlicher Verdünnung folgende Temperaturkoeffizienten:

$$c_{1/2\,Na_2SeO_4} = 227 \cdot 10^{-4} \quad \text{und} \quad c'_{1/2\,Na_2SeO_4} = 86{\cdot}4 \cdot 10^{-6},$$
$$c_{1/2\,K_2SeO_4} = 213{\cdot}5 \cdot 10^{-4} \quad \text{„} \quad c'_{1/2\,K_2SeO_4} = 63{\cdot}6 \cdot 10^{-6}.$$

1) Kohlrausch-Holborn, loc. cit., 2. Aufl., Tabelle 8.

Tabelle 3.

Ionenbeweglichkeiten und Leitvermögen bei 18° vom K-, Na-, $^1/_2\,Ba$-, $^1/_2\,SO_4$- und $^1/_2\,SeO_4$-Ion sowie $^1/_2\,K_2SeO_4$, $^1/_2\,Na_2SeO_4$, $^1/_2\,BaSeO_4$.

$\frac{1}{m}$	m	$m^{1/2}$	$m^{1/3}$	K	Na	$^1/_2\,Ba$	$^1/_2\,SO_4$	$^1/_2\,SeO_4$	$^1/_2\,K_2SeO_4$	$^1/_2\,Na_2SeO_4$	$^1/_2\,BaSeO_4$
∞	0	0	0	64·6	43·5	55·0	68·3	64·57	129·17	108·07	119·57
10000	0·0001	0·0100	0·046	64·1	43·2	54·0	66·6	62·51	126·61	105·71	116·51
5000	0·0002	0·0141	0·058	64·0	43·0	53·5	66·0	62·13	126·13	105·13	115·63
2048	0·0005	0·0223	0·0787	63·7	42·8	52·6	65·0	61·76	125·46	104·56	114·36
1024	0·001	0·0313	0·0992	63·3	42·4	51·4	63·8	60·70	124·00	103·10	112·10
512	0·002	0·0442	0·1250	62·8	42·0	49·7	61·6	58·00	120·80	100·00	107·70
256	0·004	0·0625	0·1575	62·3	41·6	47·4	59·8	56·60	118·90	98·20	104·00
	0·005	0·0707	0·1700	61·8	41·3	46·6	58·7	54·86	116·66	96·16	101·46
128	0·008	0·0883	0·1984	61·3	40·8	45·1	56·7	53·32	114·62	94·12	98·42
	0·01	0·1000	0·2150	60·7	40·5	44·0	55·5	52·59	113·29	93·09	96·59
64	0·016	0·1250	0·2500	60·1	40·0	42·2	53·1	50·38	110·48	90·38	92·58
	0·02	0·1410	0·2714	59·5	39·5	41·0	51·5	49·50	109·00	89·00	90·50
32	0·03125	0·1768	0·3150	58·4	38·9	—	48·6	47·30	105·70	86·20	—
	0·05	0·2230	0·3680	57·2	37·9	—	45·0	44·63	101·83	82·53	—
16	0·0625	0·2500	0·3969	56·8	37·5	—	43·2	43·16	99·96	80·66	—
	0·1	0·3160	0·4650	55·1	36·1	—	40·0	40·07	95·17	76·17	—
8	0·125	0·3536	0·5000	54·5	35·6	—	—	37·98	92·48	73·58	—
4	0·25	0·5000	0·6299	52·0	33·5	—	—	31·01	83·01	64·51	—
2	0·50	0·7071	0·7937	49·0	31·0	—	—	21·94	70·94	52·94	—
1	1·00	1·0000	1·0000	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4.

Ionenbeweglichkeiten und Leitvermögen bei 25° vom K-, Na-, $^1/_2 Ba$-, $^1/_2 SO_4$- und $^1/_2 SeO_4$-Ion sowie $^1/_2 K_2SeO_4$, $^1/_2 Na_2SeO_4$, $^1/_2 BaSeO_4$.

$\frac{1}{m}$	m	$m^{1/2}$	$m^{1/3}$	K	Na	$^1/_2 Ba$	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 SeO_4$	$^1/_2 K_2SeO_4$	$^1/_2 Na_2SeO_4$	$^1/_2 BaSeO_4$
∞	0	0	0	74·70	51·20	64·20	79·80	74·24	148·94	125·44	138·44
10000	0·0001	0·0100	0·046	74·06	50·82	63·32	77·46	72·75	146·81	123·57	136·07
5000	0·0002	0·0141	0·058	74·00	50·59	62·76	76·75	72·31	146·31	122·90	135·07
2048	0·0005	0·0223	0·0787	73·60	50·35	61·60	75·60	71·25	144·85	121·60	132·85
1024	0·001	0·0313	0·0992	73·13	49·88	60·26	74·20	70·00	143·13	119·88	130·26
512	0·002	0·0442	0·1250	72·56	49·40	58·27	71·65	68·15	140·71	117·55	126·42
256	0·004	0·0625	0·1575	71·98	48·94	55·58	69·55	65·35	137·33	114·29	120·93
	0·005	0·0707	0·170	71·40	48·60	54·64	68·27	63·85	135·25	112·45	118·49
128	0·008	0·0883	0·1984	70·82	48·00	52·88	65·95	61·50	132·32	109·50	114·38
	0·01	0·1000	0·215	70·13	47·65	51·59	61·55	61·22	131·35	108·87	112·81
64	0·016	0·1250	0·2500	69·44	47·05	49·48	61·76	58·52	127·96	105·58	108·00
	0·02	0·141	0·2714	68·74	46·47	48·07	59·90	57·61	126·35	104·08	105·68
32	0·03125	0·1768	0·315	68·05	45·76	—	56·53	54·42	122·47	100·18	—
	0·05	0·223	0·368	66·08	44·58	—	52·34	51·94	118·02	96·52	—
16	0·0625	0·250	0·3969	65·62	44·10	—	50·25	49·82	115·44	93·92	—
	0·1	0·316	0·465	63·66	42·47	—	46·52	46·63	110·29	89·10	—
8	0·125	0·3536	0·500	62·97	41·88	—	—	43·01	105·98	84·89	—
4	0·25	0·5000	0·6299	60·08	39·40	—	—	36·30	96·38	75·70	—
2	0·50	0·7071	0·7937	56·61	36·40	—	—	25·85	82·46	62·25	—
1	1·00	1·0000	0·1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Überführungszahlen des Selenations.

Die Beweglichkeiten der Ionen einer Lösung können auch bestimmt werden, wenn deren Äquivalentleitvermögen und die sogenannte Überführungszahl des einen Ions bekannt ist. Es ist dann bekanntlich

$$l_A = n(l_A + l_K) = n \cdot \Lambda \quad \text{und} \quad l_K = (1 - n) \cdot \Lambda.$$

Aus den vorliegenden Messungen ergaben sich nach Tabelle 3 bei 18° und bei unendlich grosser Verdünnung die Überführungszahlen

für Na_2SeO_4 zu 0·598,
„ K_2SeO_4 „ 0·500,
„ $BaSeO_4$ „ 0·540.

Für beliebige Konzentrationen sind die Überführungszahlen für diese drei Selenate, ergänzt durch die entsprechenden Werte für die drei Sulfate, in Tabelle 8 angegeben.

II. Löslichkeit des Bariumselenats.

Nach Festlegung der Beweglichkeit des Selenations konnte die Löslichkeit des $BaSeO_4$ in Wasser ohne erhebliche Schwierigkeit bestimmt werden. Es wurde reinstes, gelüftetes Wasser in 200 ccm-Flaschen bei 25° mit reinstem, überschüssigem $BaSeO_4$ im Thermostaten geschüttelt. Das Bariumselenat war aus reinstem, wiederholt umkristallisiertem Bariumhydroxyd und verdünnter Selensäure dargestellt worden. Bei einer Versuchsreihe wurde das $BaSeO_4$ in Wasser von 5° eingefüllt, bei einer zweiten in Wasser von 80°. Nach 72stündigem Schütteln im gleichen Thermostaten zeigten beide Lösungen noch geringe Unterschiede im Leitvermögen, die aber nach 96stündigem Schütteln verschwunden waren. Jetzt waren also beide Lösungen mit $BaSeO_4$ gesättigt. Die eine Lösung ergab nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers ein Leitvermögen von $\varkappa = 77{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$, die zweite Lösung ein solches von $78{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$. Mit diesen Werten gehen wir nun in Tabelle 5 ein, die sich aus Tabelle 3 ohne weiteres ergibt.

Tabelle 5.
$\Lambda_{1/2 BaSeO_4}$ bei 25°.

$\sqrt{m} = \sqrt{1000\,\eta}$	$m = 1000\,\eta$	$10^3 \cdot \Lambda_{25}$	$\varkappa_{25} = \Lambda_{25} \cdot \eta$
0	0	138·44	0
0·01	0·0001	136·06	$13{\cdot}606 \cdot 10^{-6}$
0·0141	0·0002	135·07	$27{\cdot}014 \cdot 10^{-6}$
0·0223	0·0005	132·85	$66{\cdot}425 \cdot 10^{-6}$
0·03125	0·001	130·26	$130{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$

Für $\varkappa = 77{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$ wird hieraus und auch auf graphischem Wege interpoliert $\sqrt{m_1} = 0{\cdot}0238$, dem $m_1 = 0{\cdot}000566$ entspricht. Diesem m_1 kommt $\Lambda_1 = 132{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$ zu. Somit wird die Äquivalentkonzentration des gelösten Bariumselenats

$$m_2 = \frac{77{\cdot}48 \cdot 10^{-6}}{132{\cdot}38} = 0{\cdot}0005853 \text{ Grammäquiv./Liter} = 82{\cdot}11 \text{ mg/Liter.}$$

Die zweite Versuchsreihe der Bariumselenatlösung ergab ein Leitvermögen von $\varkappa = 78{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$, womit sich aus Tabelle 5 und auch graphisch $\sqrt{m_1} = 0{\cdot}02395$ und $m_1 = 0{\cdot}0005736$ berechnet. Diesem m_1 kommt $\Lambda_1 = 132{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$ zu, und es folgt also

$$m_2 = \frac{78{\cdot}18 \cdot 10^{-6}}{132{\cdot}34} = 0{\cdot}0005908 \text{ Grammäquiv./Liter} = 82{\cdot}88 \text{ mg/Liter } BaSeO_4.$$

Im Mittel haben sich demnach bei 25° in 1000 ccm reinem Wasser

82·49 mg $BaSeO_4$

aufgelöst.

Die so gefundene, verhältnismässig grosse Löslichkeit des Bariumselenats im Wasser liess eine Prüfung durch unmittelbare Eindampfungsversuche zu. Wie bereits eingangs erwähnt worden ist, kann dieses Verfahren keinen Anspruch auf grösste Genauigkeit machen. Zur Prüfung der Grössenordnung des gefundenen Löslichkeitswertes dürfte es aber vollauf genügen. In zwei Flaschen von je 500 ccm Inhalt wurde bei 25° Bariumselenat in Wasser 96 Stunden lang geschüttelt. Die eine Lösung war bei 5°, die andere bei 80° hergestellt worden. Aus der Lösung, die sich auch nach längerem ruhigen Stehen nicht völlig klärte, wurden je 100 ccm Flüssigkeit mit einer Pipette entnommen, deren Spitze mit einem Beutelchen aus gehärtetem Filterpapier umgeben war. Dieses Filtrierbeutelchen war mittels eines Gummiringes auf das Pipettenende gesetzt worden. Die so hindurchgesaugte und filtrierte Lösung war vollkommen klar. Diese Lösung wurde nun in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Vorversuche hatten gezeigt, dass Bariumselenat nicht glühbeständig ist, da es bei hoher Temperatur unter Sauerstoffabgabe in Bariumselenit übergeht. So verlor z. B. eine abgewogene Menge $BaSeO_4$ bei schwachem Glühen 0·43%, bei starkem Glühen 1% und bei Gebläseglut 1·55% ihres Gewichtes. Die Platinschalen wurden daher nach dem Fortdampfen des Wassers im Trockenschrank bei 130° bis 150° getrocknet und unter gleichartigen Bedingungen zur Wägung gebracht. Die erste Lösung lieferte einen Rückstand von 79·2 mg $BaSeO_4$, die zweite Lösung einen solchen von 82·0 mg $BaSeO_4$. Die Übereinstimmung mit den durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Werten ist überraschend gut.

III. Vergleich der Leitfähigkeitsmessungen an Selenaten.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Leitfähigkeitsmessungen, die bei 25° von P. Walden[1]) und von W. Ostwald[2]) am Natriumselenat ausgeführt worden sind, mit unseren Werten zusammengestellt worden, und zwar haben wir die Äquivalentleitvermögen angegeben.

Tabelle 6.

	$v =$					
	32	64	128	256	512	1024
Walden	100·0	105·7	111·0	114·6	117·5	120·5
Ostwald	99·25	104·86	110·7	114·8	119·2	122·76
M. u. Fr.	100·18	105·58	109·50	114·29	117·55	119·88

Die von uns gefundenen Werte fallen also mit den Waldenschen Zahlen gut zusammen. Für Kalium- und Bariumselenat liegen bisher keine anderen Messungen vor. Dagegen gibt Walden[3]) das Leitvermögen des Magnesiumselenats an. Als letzte uns bekannt gewordene Selenatmessung ist das von E. Franke[4]) bestimmte Leitvermögen des Thalloselenats zu erwähnen. Berechnet man aus den dort angegebenen Werten die Beweglichkeit des Selenations, so kommt man bis auf etwa 1·5% zu den gleichen Zahlen, wie sie auch von uns hier gefunden worden sind.

IV. Vergleich der Selenate mit den entsprechenden Sulfaten.

Bei der überaus grossen Ähnlichkeit und Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Selensäure war es von Interesse, auch in dem hier von uns untersuchten Gebiete die gefundenen Werte der Selenate mit denen der Sulfate zu vergleichen. In Tabelle 7 sind daher die Äquivalentleitvermögen der *Na*-, *K*- und *Ba*-Salze beider Säuren angegeben.

Die Äquivalentleitvermögen der Selenate sind geringer als die der Sulfate, was einerseits mit dem grösseren Molekularvolumen des Selenations, andererseits damit zusammenhängt, dass der Einfluss der freien Ionen mit abnehmender Konzentration zunimmt.

In Tabelle 8 sind die Überführungszahlen des Anions der drei Selenate und Sulfate angegeben.

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 49 (1888).
[2]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 97 (1887).
[3]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 529 (1887).
[4]) E. Franke, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 463 (1895).

Tabelle 7.

Äquivalentleitfähigkeit bei 18° von *Na-*, *K-*, *Ba-*Selenat und -Sulfat.

m	$m^{1/2}$	$m^{1/3}$	$1/2\,Na_2SeO_4$	$1/2\,Na_2SO_4$	$1/2\,K_2SeO_4$	$1/2\,K_2SO_4$	$1/2\,BaSeO_4$	$1/2\,BaSO_4$
0	0	0	108.07	111.8	129.17	132.9	119.57	123.3
0.0001	0.01	0.046	105.71	109.8	126.61	130.7	116.51	120.6
0.0002	0.0141	0.058	105.13	109.0	126.13	130.0	115.63	119.5
0.0005	0.0223	0.0787	104.56	107.8	125.46	128.7	114.36	117.6
0.001	0.0313	0.0992	103.1	106.2	124.0	127.1	112.10	115.2
0.002	0.0442	0.1250	100.0	103.6	120.8	124.4	107.70	111.3
0.004	0.0625	0.1575	98.2	101.4	118.9	122.1	104.00	107.2
0.005	0.0707	0.171	96.16	100.0	116.66	120.5	101.46	105.3
0.008	0.0883	0.1984	94.12	97.5	114.62	118.0	98.42	101.8
0.01	0.1000	0.215	93.09	96.0	113.29	116.2	96.59	99.5
0.016	0.1250	0.2500	90.38	93.1	110.48	113.1	92.58	95.3
0.02	0.141	0.2714	89.0	91.0	109.0	111.0	90.5	92.5
0.03125	0.1768	0.3150	86.2	87.5	105.7	107.5	—	—
0.05	0.223	0.368	82.53	82.9	101.83	102.2	—	—
0.0625	0.25	0.3969	80.66	80.7	99.96	100.0	—	—
0.1	0.316	0.465	76.17	76.1	95.17	95.1	—	—

Tabelle 8.

Überführungszahlen des Anions bei 18° von *Na-*, *K-*, *Ba-*Selenat und -Sulfat in zunehmender Konzentration.

$m =$	$1/2\,Na_2SeO_4$	$1/2\,Na_2SO_4$	$1/2\,K_2SeO_4$	$1/2\,K_2SO_4$	$1/2\,BaSeO_4$	$1/2\,BaSO_4$
0	0.598	0.611	0.500	0.514	0.540	0.554
0.0001	0.591	0.607	0.494	0.510	0.537	0.552
0.0002	0.591	0.606	0.493	0.508	0.537	0.552
0.0005	0.591	0.603	0.492	0.505	0.540	0.553
0.001	0.589	0.601	0.490	0.502	0.542	0.554
0.002	0.580	0.595	0.480	0.495	9.539	0.553
0.004	0.576	0.590	0.476	0.490	0.544	0.558
0.005	0.571	0.587	0.470	0.487	0.541	0.557
0.008	0.567	0.582	0.465	0.481	0.542	0.557
0.01	0.565	0.578	0.464	0.478	0.544	0.558
0.016	0.557	0.570	0.456	0.470	0.545	0.558
0.02	0.556	0.566	0.454	0.464	0.547	0.557
0.031	0.549	0.555	0.448	0.452	—	—
0.05	0.541	0.543	0.438	0.440	—	—
0.0625	0.535	0.535	0.433	0.432	—	—
0.1	0.526	0.526	0.421	0.421	—	—
0.125	0.516	—	0.416	—	—	—

Die gleichmässige Abnahme der Wanderungszahlen beim Kalium- und Natriumselenat einerseits, bei den beiden Sulfaten andererseits ist

eine weitere gute Bestätigung der grossen Verwandtschaft zwischen Schwefel und Selen und zwischen ihren entsprechenden Verbindungen. Besonders scharf tritt diese grosse Verwandtschaft bei den beiden Bariumsalzen hervor, indem hier die Überführungszahlen nahezu denselben Schwankungen unterliegen.

Die Selenate sind in Wasser durchweg leichter löslich als die entsprechenden Sulfate, wie z. B. folgende Werte der Löslichkeiten der Kaliumsalze zeigen:

Temperatur	K_2SeO_4 in % [1]	K_2SO_4 in %
0°	51·8	6·85 [2] 6·89 [3]
20°	52·6	10·00 [2] 10·07 [3]
100°	55·0	19·4 [3]

Ebenso zeigte Funk[4], dass Natriumselenat erheblich leichter in Wasser löslich ist als Natriumsulfat[5]. Was endlich das Bariumselenat betrifft, so wurde durch die vorliegende Untersuchung gezeigt, dass sich bei 25° 82·5 mg $BaSeO_4$ im Liter Wasser auflösen können, während sich nach Kohlrausch und Rose[6] nur 2·6 mg $BaSO_4$, nach Holleman[7] sogar nur 2·3 mg zu lösen vermögen. Bei 25° löst sich demnach ungefähr 35 mal soviel Bariumselenat wie Bariumsulfat auf.

In Tabelle 9 schliesslich ist eine Zusammenstellung von bekannten oder neu gewonnenen Leitvermögen bei 18° und 25° der für diese Untersuchung von Bedeutung gewesenen Salze, der Beweglichkeiten ihrer Ionen und der zugehörigen Temperaturkoeffizienten gegeben.

Über die Überführungsversuche von Bariumselenat, das in konzentrierter Selensäure gelöst war, und über die Auffindung einer komplexen Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ ist schon früher von uns[8] berichtet worden.

---

1) Etard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 550 (1894).
2) Andreae, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 472 (1884).
3) Berkeley, Lond. Trans. **203**, A, 209 (1904).
4) Funk, Berl. Ber. **33**, 3699 (1901).
5) Richards und Wells, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 471 (1903).
6) Fr. Kohlrausch und Fr. Rose, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 234 (1893).
7) Holleman, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 130 (1893).
8) Jul. Meyer und W. Friedrich, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 497 (1922).

Tabelle 9.

Äquivalentleitvermögen von *Na*-, *K*-, *Ba*-Selenat und -Sulfat, die Beweglichkeiten ihrer Komponenten in unendlich grosser Verdünnung und die zugehörigen Temperaturkoeffizienten.

	${}^{\infty}l_{18}$	${}^{\infty}\Lambda_{18}$	${}^{\infty}l_{25}$	${}^{\infty}\Lambda_{25}$	${}^{\infty}c \cdot 10^{-4}$	${}^{\infty}c' \cdot 10^{-6}$
Na	43·5	—	51·2	—	244	114
K	64·6	—	74·7	—	217	70
$^1/_2 Ba$	55·0	—	64·2	—	239	106
$^1/_2 SO_4$	68·3	—	79·8	—	227	86
$^1/_2 SeO_4$	64·6	—	74·2	—	210	49
$^1/_2 Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$.	—	111·8	—	131·0	235	97
$^1/_2 K_2SO_4$	—	132·9	—	154·5	222	78
$^1/_2 BaSO_4$	—	123·3	—	144·0	233	96
$^1/_2 Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$.	—	108·1	—	125·4	227	86
$^1/_2 K_2SeO_4$	—	129·2	—	148·9	213	64
$^1/_2 BaSeO_4$	—	119·6	—	138·4	225	78

Zusammenfassung.

Es wurden die Äquivalentleitvermögen des Natrium- und des Kaliumselenats bei 5°, 18°, 25°, 35° und 50° zwischen den Verdünnungen $v = 2$ und $v = 2048$ erneut bestimmt.

Daraus wurden die Beweglichkeiten des Selenations in verschiedenen Konzentrationen bei 18° und 25° berechnet. Bei unendlich grosser Verdünnung ist die Beweglichkeit des SeO_4-Ions bei

$$18^{\circ} \quad l = 64{\cdot}57,$$
$$25^{\circ} \quad l = 74{\cdot}24.$$

Der Temperaturkoeffizient des Selenations bei unendlich grosser Verdünnung ist $c = 210 \cdot 10^{-4}$ und $c' = 49 \cdot 10^{-6}$.

Es wurden die Überführungszahlen des Anions des *K*-, *Na*- und des *Ba*-Selenats berechnet.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich die Löslichkeit des Bariumselenats zu 82·5 mg $BaSeO_4$ im Liter Wasser von 25°. In guter Übereinstimmung damit wurde die Löslichkeit des Bariumselenats auf unmittelbarem Wege zu 79·2 und 82·0 mg $BaSeO_4$ bestimmt.

Über die Oberflächenspannung fester Körper[1].

Von

G. N. Antonoff.

(Eingegangen am 15. 7. 22.)

In einer Abhandlung[2]) habe ich eine Theorie der Oberflächenspannung unter der Annahme entwickelt, dass die Attraktion der Molekeln elektrischen oder magnetischen Kräften oder beiden zuzuschreiben sei. Statt eines gleichförmigen Feldes um die Molekeln, wie es gemäss Laplace allgemein angenommen wird, habe ich die Vorstellung gewählt, dass die Molekeln als elektrische Doublets wirken, und aus der Potentialtheorie abgeleitet, dass die Anziehung zwischen ihnen umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung sei, unter der Voraussetzung, dass die Entfernung der Doublets gross im Vergleiche zu ihren Längen sei.

Es wurde dargelegt, dass die Anziehung zwischen den Doublets durch einen Ausdruck der Form

$$\frac{kl^2}{d^4}$$

wiedergegeben werden kann, wo k eine Konstante, l die Länge und d ihr Abstand ist. In diesen Ansätzen wurden die magnetischen Kräfte ganz ausser Betracht gelassen, da das Attraktionsgesetz kleiner Magnete genau die gleiche Gestalt haben würde, so dass sie nur auf den Wert von k einen Einfluss äussern könnten.

Für die Oberflächenspannung wurde der Ausdruck

$$\frac{kl^2}{d^4} \cdot \frac{1}{d}$$

gegeben, entsprechend der Annahme $\frac{1}{d^3} = p$, wo p die Zahl der

---

1) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von C. Drucker.

2) Phil. Mag. **36**, Nov. 1918.

Molekeln in der Volumeinheit ist. Dann wird der Ausdruck für die Oberflächenspannung

$$\alpha = kl^2 \cdot p^{5/3}.$$

Statt p dürfen wir setzen

$$\frac{\delta_1 - \delta_2}{M}$$

wo δ_1 die Dichte der Flüssigkeit, δ_2 die des gesättigten Dampfes und M das Molargewicht ist. Demnach

$$\alpha = k \cdot l^2 \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{M}\right)^{5/3} \qquad (1)$$

Ebenso wurde gezeigt, dass der Binnendruck P nach der Formel

$$P = 2\alpha p^{1/3} \qquad (2)$$

oder

$$P = 2\alpha \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{M}\right)^{1/3} \qquad (3)$$

berechnet werden kann. Mit andern Worten: der Binnendruck kann aus der Oberflächenspannung berechnet werden, wenn das Molargewicht der Flüssigkeit bekannt ist. Für normale Stoffe sollte es also möglich sein, den Binnendruck aus dem Werte der Oberflächenspannung abzuleiten.

Die oben gemachte Annahme geringer Länge der Doublets, verglichen mit dem intermolekularen Abstande, braucht nicht notwendig richtig zu sein. In dem Ausdruck (2) ist diese Beziehung nicht enthalten und die gleiche Formel wird für ein beliebiges Gesetz der Molekularattraktion erhalten. Die für P aus dem obenstehenden Ausdruck erhaltenen Zahlen stimmen zu den indirekt abgeleiteten. Experimentell ist es jedoch nicht möglich P direkt zu bestimmen, wegen der Beweglichkeit der Partikeln von flüssigen Stoffen, welche sich stets so einstellen, dass der Molekulardruck unfassbar wird.

Anders ist es im festen oder kristallinen Zustand, wo die Teilchen eine bestimmte Ordnung haben und der Binnendruck durch direkten Versuch bestimmt werden kann. Es genügt, an einem kristallinen Körper ein Gewicht von solcher Grösse anzubringen, dass es die Molekularkräfte übertrifft und den Körper zerreisst. Die anzuwendende Kraft ist nicht notwendigerweise für alle Richtungen die gleiche und man muss deshalb die Richtung angeben, in der sie zur Wirkung gebracht wurde.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Oberflächenspannung eines festen Körpers berechnet werden kann.

Für den festen Zustand existiert keine direkte Methode der Bestimmung der Oberflächenspannung, da alle für Flüssigkeiten gebräuchlichen Verfahren in diesem Falle unanwendbar sind. Einige Versuche, die Oberflächenspannung fester Körper auf indirektem Wege zu ermitteln, liegen vor. Z. B. berechneten Ostwald[1]) und Hulett[2]) die Oberflächenspannung einiger Calcium- und Bariumsalze auf einer theoretischen Basis aus Löslichkeitswerten. Die für die letztgenannten gegebene Zahl ist 4000 dyn pro cm. Vom Standpunkte unserer Theorie erscheint es möglich, die Oberflächenspannung mittels der Formel (2) zu berechnen, mittels experimenteller Bestimmung des Binnendruckes pro Quadratzentimeter des Querschnittes, wenn die molekulare Struktur des Stoffes im kristallinen Zustande bekannt ist. Gegenwärtig wirft die Röntgenanalyse ein Licht auf diese Frage. Nach W. H. und W. L. Bragg besteht z. B. der Steinsalzkristall aus geladenen Ionen, die in regelmässigen Abständen voneinander liegen. Ein solcher Fall ist etwas verschieden von dem in meiner zitierten Abhandlung besprochenen. Hier muss $l = d$ angenommen werden, wo l die Länge der Doublets ist und d deren Abstand, unter welchen Bedingungen das gewöhnliche Quadratwurzelgesetz gelten muss. Die Anziehung der Ladungen in einer Reihe ist gleich

$$\frac{e^2 \cdot k}{d^2},$$

wo e die Elementarladung und der Wert von k die Summe einer Reihe

$$1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \cdots = 0{\cdot}6931 \text{ ist.}$$

Unter der Annahme der Unabhängigkeit der Ladungen von den Nachbarreihen erhält der Ausdruck für die Oberflächenspannung die Form

$$\frac{e^2 \cdot k}{d^2} \cdot \frac{1}{d} = e^2 k \cdot p,$$

wo p die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit ist.

Für den Normaldruck folgt der Ausdruck

$$P = k \cdot e^2 \cdot p^{4/3}.$$

Für Steinsalz ist die Dichte 2·15,

$$M = 1{\cdot}64 \,.\, 58{\cdot}5 \,.\, 10^{-24},\ p = \frac{\delta}{M} = 2{\cdot}24 \,.\, 10^{22}.$$

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 503 (1900).
[2]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

Setzt man näherungsweise $k = 0{\cdot}7$, so folgt

$$e^2 k \cdot p = e^2 \,.\, 0{\cdot}7 \,.\, 2{\cdot}24 \,.\, 10^{22} = 22{\cdot}1 \,.\, 10^{-20} \,.\, 0{\cdot}7 \,.\, 2{\cdot}24 \,.\, 10^{22}$$
$$= \text{etwa } 3500 \text{ dyn/cm}.$$

Die Zahl ist von gleicher Grössenordnung wie die von Ostwald und Hulett (siehe oben) für Barium- und andere Salze abgeleitete.

Der Normaldruck P würde entsprechend sein

$$P = 98{\cdot}6 \,.\, 10^9 \text{ dyn/cm}^2.$$

Es ist nun von Interesse, zu sehen in wie weit diese Ergebnisse zu dem experimentellen Befunde stimmen.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt.

Ich nahm eine gute Probe von Steinsalzkristall und schnitt ein Prisma von ungefähr 15 mm² Querschnitt und etwa 2—3 cm Länge. Ich verwendete einen geeigneten Kitt, um das Stück an beiden Enden zu halten und bewirkte durch Anhängen eines passenden Gewichtes Zerreissen des Kristalls in zwei Hälften. Nach genauer Messung des Reissquerschnittes berechnete ich die pro Quadratzentimefer erforderliche Reisslast. Ich habe den Versuch nochmals mit verschiedenen Steinsalzproben wiederholt. Ist der Kristall gut ausgebildet, so stimmen die Ergebnisse recht gut überein. In einer Versuchsreihe schnitt ich die Prismen derart, dass ich verschiedene Proben parallel zu den drei Hauptachsen geschnitten erhielt. Den Versuch machte ich mit drei Stücken für jede Richtung. Für die eine erhielt ich 40·3, 46·6, 37·5 kg pro cm, für die anderen beiden waren die Resultate genau dieselben.

In einigen Fällen erfolgte das Reissen unter viel geringerer Belastung. Dies konnte indessen entweder Strukturfehlern des Kristalles oder anderen Störungen zugeschrieben werden. Solche Messungen wurden einfach vernachlässigt.

Nehmen wir als Mittel 41·5 kg $= 40{\cdot}7 \cdot 10^6$ dyn pro qcm, so kann man den inneren Zug pro Reihe der Längeneinheit berechnen. Man erhält diesen durch Division von P mit $p^{1/3}$.

$$\frac{P}{p^{1/3}} = \frac{4{\cdot}15 \,.\, 0{\cdot}981 \,.\, 10^7}{2{\cdot}82 \,.\, 10^7} = 1{\cdot}4 \text{ dyn/cm}.$$

Wird die Anziehung zwischen den Ladungen nicht merklich durch die Nachbarreihen beeinflusst, so stellt dieser Wert die Oberflächenspannung in der Richtung der Vertikalachse dar. Ist das Feld symmetrisch in allen Richtungen zu der gleichen Achse, so gibt er die Oberflächenspannung des Steinsalzes in allen drei Richtungen an.

Für den festen Zustand existiert keine direkte Methode der Bestimmung der Oberflächenspannung, da alle für Flüssigkeiten gebräuchlichen Verfahren in diesem Falle unanwendbar sind. Einige Versuche, die Oberflächenspannung fester Körper auf indirektem Wege zu ermitteln, liegen vor. Z. B. berechneten Ostwald[1]) und Hulett[2]) die Oberflächenspannung einiger Calcium- und Bariumsalze auf einer theoretischen Basis aus Löslichkeitswerten. Die für die letztgenannten gegebene Zahl ist 4000 dyn pro cm. Vom Standpunkte unserer Theorie erscheint es möglich, die Oberflächenspannung mittels der Formel (2) zu berechnen, mittels experimenteller Bestimmung des Binnendruckes pro Quadratzentimeter des Querschnittes, wenn die molekulare Struktur des Stoffes im kristallinen Zustande bekannt ist. Gegenwärtig wirft die Röntgenanalyse ein Licht auf diese Frage. Nach W. H. und W. L. Bragg besteht z. B. der Steinsalzkristall aus geladenen Ionen, die in regelmässigen Abständen voneinander liegen. Ein solcher Fall ist etwas verschieden von dem in meiner zitierten Abhandlung besprochenen. Hier muss $l = d$ angenommen werden, wo l die Länge der Doublets ist und d deren Abstand, unter welchen Bedingungen das gewöhnliche Quadratwurzelgesetz gelten muss. Die Anziehung der Ladungen in einer Reihe ist gleich

$$\frac{e^2 \cdot k}{d^2},$$

wo e die Elementarladung und der Wert von k die Summe einer Reihe

$$1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \cdots = 0{\cdot}6931 \text{ ist.}$$

Unter der Annahme der Unabhängigkeit der Ladungen von den Nachbarreihen erhält der Ausdruck für die Oberflächenspannung die Form

$$\frac{e^2 \cdot k}{d^2} \cdot \frac{1}{d} = e^2 k \cdot p,$$

wo p die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit ist.

Für den Normaldruck folgt der Ausdruck

$$P = k \cdot e^2 \cdot p^{4/3}.$$

Für Steinsalz ist die Dichte 2·15,

$$M = 1{\cdot}64 \,.\, 58{\cdot}5 \,.\, 10^{-24},\ p = \frac{\delta}{M} = 2{\cdot}24 \,.\, 10^{22}.$$

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 503 (1900).
[2]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

Setzt man näherungsweise $k = 0{\cdot}7$, so folgt

$$e^2 k \cdot p = e^2 . 0{\cdot}7 . 2{\cdot}24 . 10^{22} = 22{\cdot}1 . 10^{-20} . 0{\cdot}7 . 2{\cdot}24 . 10^{22}$$
$$= \text{etwa } 3500 \text{ dyn/cm.}$$

Die Zahl ist von gleicher Grössenordnung wie die von Ostwald und Hulett (siehe oben) für Barium- und andere Salze abgeleitete.

Der Normaldruck P würde entsprechend sein

$$P = 98{\cdot}6 . 10^9 \text{ dyn/cm}^2.$$

Es ist nun von Interesse, zu sehen in wie weit diese Ergebnisse zu dem experimentellen Befunde stimmen.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt.

Ich nahm eine gute Probe von Steinsalzkristall und schnitt ein Prisma von ungefähr 15 mm² Querschnitt und etwa 2—3 cm Länge. Ich verwendete einen geeigneten Kitt, um das Stück an beiden Enden zu halten und bewirkte durch Anhängen eines passenden Gewichtes Zerreissen des Kristalls in zwei Hälften. Nach genauer Messung des Reissquerschnittes berechnete ich die pro Quadratzentimeter erforderliche Reisslast. Ich habe den Versuch nochmals mit verschiedenen Steinsalzproben wiederholt. Ist der Kristall gut ausgebildet, so stimmen die Ergebnisse recht gut überein. In einer Versuchsreihe schnitt ich die Prismen derart, dass ich verschiedene Proben parallel zu den drei Hauptachsen geschnitten erhielt. Den Versuch machte ich mit drei Stücken für jede Richtung. Für die eine erhielt ich 40·3, 46·6, 37·5 kg pro cm, für die anderen beiden waren die Resultate genau dieselben.

In einigen Fällen erfolgte das Reissen unter viel geringerer Belastung. Dies konnte indessen entweder Strukturfehlern des Kristalles oder anderen Störungen zugeschrieben werden. Solche Messungen wurden einfach vernachlässigt.

Nehmen wir als Mittel 41·5 kg $= 40{\cdot}7 \cdot 10^6$ dyn pro qcm, so kann man den inneren Zug pro Reihe der Längeneinheit berechnen. Man erhält diesen durch Division von P mit $p^{1/3}$.

$$\frac{P}{p^{1/3}} = \frac{4{\cdot}15 . 0{\cdot}981 . 10^7}{2{\cdot}82 . 10^7} = 1{\cdot}4 \text{ dyn/cm.}$$

Wird die Anziehung zwischen den Ladungen nicht merklich durch die Nachbarreihen beeinflusst, so stellt dieser Wert die Oberflächenspannung in der Richtung der Vertikalachse dar. Ist das Feld symmetrisch in allen Richtungen zu der gleichen Achse, so gibt er die Oberflächenspannung des Steinsalzes in allen drei Richtungen an.

Die von W. H. und W. L. Bragg angegebene symmetrische Struktur stimmt mit dem Versuche in diesem Sinne, aber andererseits ist die obige Zahl etwa 1000mal kleiner als zu erwarten wäre.

Bestände das Salz aus Molekeln mit geringer Polarität und grossem Abstande voneinander, so dürfte man solch einen kleinen Wert erwarten. Aber in diesem Falle müsste die Kraft in der Richtung des Doublets doppelt so gross sein wie die senkrecht dazu. Dies trifft jedoch nicht zu.

In meiner Abhandlung wurde gezeigt, dass im Falle kleiner Doublets die Nachbarreihen praktisch keinen Einfluss auf die Anziehung zwischen den Doublets haben. Liegen aber die Ladungen in regelmässigen Abständen voneinander, so scheint dies nicht mehr zuzutreffen. Beeinflussen die Ladungen einander, so wären schwächere Kräfte im Inneren des Stoffes zu erwarten und viel grössere an der Oberfläche, wo der obige Effekt einseitig ist.

Daher ist es wahrscheinlich, das obige Zahl 1·4 dyn/cm zwar durchaus charakteristisch für den Stoff, aber nicht der wahre Wert der Kraft in der Oberflächenschicht ist. Diese Effekte zu berechnen ist nicht leicht, weil man mit einer sehr langsam konvergierenden Reihe zu tun hat. Es genügte mir, dass diese Einflüsse merklich sein dürften, ich sehe aber zurzeit nicht klar, ob sie die Kräfte tausendfach oder noch mehr zu schwächen vermögen.

6 Featherstone Buildings, High Holborn,
London, W. C.

Über Chemilumineszenz und thermochemisches Verhalten von Organomagnesiumverbindungen[1].

Von

J. Lifschitz und Otto E. Kalberer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 22.)

1. Die Bedingungen für das Auftreten einer Lichtemission bei chemischen Umsetzungen sind bisher nicht genauer zu präzisieren gewesen. Die Erfahrung hat lediglich eine Reihe von Faktoren kennen gelehrt, die die Chemilumineszenz zu begünstigen scheinen. So sind Reaktionen in heterogenen Systemen und Oxydationen besonders häufig von Lumineszenzen begleitet, Reaktionen homöopolarer Stoffe, die tief und gewissermassen gewaltsam in den Molekülbau eingreifen, lumineszieren oft, Reaktionen heteropolarer Stoffe, Ionenreaktionen, bemerkenswerterweise selten, wenn überhaupt. Ferner scheinen hohe Reaktionsgeschwindigkeit und grosser Energieumsatz (starke positive Wärmetönung) von bedeutendem, wenn auch nicht so entscheidendem Einfluss auf das Zustandekommen der Lumineszenz zu sein, wie öfters angenommen worden ist[2].

Die theoretische Betrachtung der Chemilumineszenz ist bis in die neueste Zeit anscheinend immer von der Auffassung ausgegangen, dass der chemische Vorgang, die Wechselwirkung der sich umsetzenden Moleküle selbst, die Lichtemission bewirke. Hieraus ergab sich die Berechtigung, die bestimmenden Faktoren für deren Auftreten in den

[1] Vgl. die erste, vorläufige Mitteilung des einen von uns [Helv. **1**, 472 (1918)].

[2] Vgl. M. Trautz, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 99 (1905); Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 121 (1905); vgl. auch Bancroft, Journ. Franklin Inst. **125**, 129 (1913); Harvey, The Nature of Animal Light, Philadelphia u. London 1919.

Eigentümlichkeiten des Reaktionsverlaufes und dem Chemismus der betreffenden Reaktionen zu suchen.

Diese Anschauung, die experimentell noch unerschüttert war zu der Zeit, als die nachfolgenden Untersuchungen begonnen und durchgeführt wurden (1918—1920), ist inzwischen unwahrscheinlich, wenn nicht besser unhaltbar geworden. Die spektroskopische Verfolgung eines typischen Chemilumineszenzphänomens, des Leuchtens beim Zerfall des Ozons, hat nämlich gezeigt, dass dabei wesentlich das Bandenspektrum des Ozons emittiert wird. Hieraus ergibt sich aber unabweisbar der auch von K. Stuchthey[1]) gezogene Schluss, dass die Träger der Emission unversehrte Ozonmolekeln sein müssen. Das Ozon muss also unter Energieabgabe, aber ohne Lichtemission, zerfallen und die hierbei gebildeten Sauerstoffionen, energiereiche Sauerstoffatome oder -moleküle, vielleicht auch Elektronen, müssen dann noch unzersetzte Ozonmolekeln zur Emission erregen.

Eine Verallgemeinerung dieser Auffassung erschien zwar sehr verlockend, ihre Berechtigung bei anderen Systemen ist indessen erst in Arbeiten erwiesen worden, die erst während der Niederschrift vorliegender Abhandlung erschienen sind. Einmal haben Kautsky und Zocher[2]) an einem chemisch allerdings recht komplizierten Versuchsobjekt gezeigt, dass die Emission von Chemilumineszenzlicht von nicht reagierenden Molekülen herrührt. Sodann sind vor allem Haber und Zisch[3]), gestützt auf spektroskopische Untersuchungen an kalten Flammen zu ähnlichen, weiter ausgebauten Vorstellungen gelangt, und J. Frank[4]) hat in diesem Zusammenhang interessante Betrachtungen über die Möglichkeit von Emissionserregung durch Molekülstoss mitgeteilt.

Die Ergebnisse unserer Studien, die früher und auf ganz anderem Wege in das Wesen der Chemilumineszenz einzudringen suchten, stehen mit diesen Auffassungen im besten Einklang. Es sollten an einer Reihe charakteristischer Chemilumineszenzvorgänge die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. aktiver Masse), Wärmetönung und Emissionsvermögen untersucht werden, um, wenn möglich, einwandfrei zu entscheiden ob diesen Faktoren ein bestimmender Einfluss auf das Zustandekommen der Lumineszenz zukam.

Ein geeignetes Versuchsmaterial boten die von Grignard ent-

[1]) K. Stuchthey, Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 161 (1920).

[2]) Kautsky und Zocher, Zeitschr. f. Physik **9**, 267 (1922).

[3]) Haber und Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922).

[4]) J. Frank, Zeitschr. f. Physik **9**, 259 (1922).

deckten Organomagnesiumverbindungen $R—Mg—X$ dar, wo R ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, X ein Halogenatom. Da es sich hier um einfache, rein darstellbare Stoffe von hoher präparativer Bedeutung handelte, die nicht nur recht verschiedenartiges Lumineszenzvermögen, sondern auch die verschiedenartigsten Reaktionsmöglichkeiten besitzen, konnte eine kalorimetrische Untersuchung ihrer Reaktionen und derjenigen ihrer Molekülverbindungen interessante Aufschlüsse für unser Phänomen und zugleich anderweitig wertvolle Daten liefern.

I. Qualitative Untersuchung der Chemilumineszenz bei Organomagnesiumverbindungen.

1. A. Heczko[1]) gab wohl als erster an, dass ätherisches Phenylmagnesiumbromid bei Berührung mit Luft luminesziert. J. Schmidlin[2]) beobachtete entsprechend schön blaues Leuchten von ätherischem Biphenylmagnesiumbromid, und E. Späth[3]) machte ähnliche Angaben für einige weitere Grignard-Lösungen. Systematische Versuche führte Svend Moeller[4]) aus, nach denen alle aromatischen, nicht aber die aliphatischen Organomagnesiumverbindungen in Äther mit Luft und Sauerstoff Chemilumineszenz geben. Eine Ausnahme, die Moeller bei Propylmagnesiumverbindungen glaubte feststellen zu müssen, besteht unserer Erfahrung nach nicht. Viel früher fand endlich E. Wedekind[5]) eine andere Lumineszenz unserer Verbindungen auf, die zu den schönsten und stärksten bisher bekannten gehört, bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Chlorpikrin, $Cl—C(NO_2)_3$, in ätherischer Lösung.

Wir haben, um zunächst die qualitative Seite des Phänomens kennen zu lernen, diese Versuche sorgfältig wiederholt und ergänzt.

Die Darstellung der verwendeten Organomagnesiumverbindungen erfolgte in bekannter Weise. Eine abgewogene Menge Magnesium wurde mit der 6—8 fachen Menge über Natrium getrockneten Äther übergossen, ein Körnchen Jod oder ein Tropfen Brom zugesetzt und zunächst etwa eine Viertelstunde trockener Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Innerhalb dieser Zeit war das Magnesium soweit

[1]) A. Heczko, Chem.-Ztg. **35**, 199 (1911).

[2]) J. Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3172 (1912).

[3]) E. Späth, Monatsh. f. Chemie **36**, 4 (1915).

[4]) Svend Moeller, Danmarks Apothekerförenig. Tidskrift, Achiv for Pharmacie og Chemi (**1914**).

[5]) E. Wedekind, Ber. d. d. physik. Ges. **4**, 417 (1906); Physik. Zeitschr. **7**, 805 (1905); Chem.-Ztg. **30**, 921 (1906).

angeätzt, dass auf Zusatz des Halogenids rasch Umsetzung eintrat, die durch gelindes Anwärmen glatt zu Ende geführt werden konnte. Die dauernd unter Wasserstoff gehaltenen Präparate wurden in der Dunkelkammer auf schwarzem Papier bereit gestellt, und nach längerer Akkommodation der Effekt von Luft und Sauerstoff geprüft. Es leuchteten in ätherischer Lösung:

Phenylmagnesiumbromid,
p-Bromphenylmagnesiumbromid,
o- und *p*-Toluylmagnesiumbromid,
p-Biphenyl- und *α*-Naphthylmagnesiumbromid,

und zwar mit Luft weisslich, mit Sauerstoff intensiver und bläulich, das Biphenylderivat himmelblau, das Naphthylderivat mehr hellblau. Dagegen zeigen mit beiden Gasen keine Lumineszenz in Ätherlösung:

Äthylmagnesiumbromid,	Äthylmagnesiumjodid,
Benzylmagnesiumbromid,	*n*-Propylmagnesiumchlorid,
n-Propylmagnesiumbromid,	*n*-Propylmagnesiumjodid,
i-Amylmagnesiumjodid,	Kamphermagnesiumbromid,

Triphenylmethylmagnesiumchlorid,

also alle diejenigen Verbindungen, die das Magnesium an einem „aliphatischen“ *C*-Atom gebunden enthalten, unabhängig von der Molekulargrösse und allfälliger cyklischer Struktur.

Bei den lumineszenzfähigen Reaktionen steigt die Leuchtintensität mit wachsendem Molargewicht an. In allen Fällen erschien das emittierte Licht im Spektroskop als kontinuierliches Band, das sich vom Grün bis ins Blau hinein erstreckte; eine möglicherweise vorhandene ultraviolette Emission konnten wir mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachweisen. Jedenfalls fällt das beobachtete Licht nicht mit dem Absorptionsgebiet der Grignard-Lösungen zusammen.

Die merkwürdige Verschiedenheit im Verhalten der aliphatischen und aromatischen Organomagnesiumverbindungen, die wir soeben an den ätherischen Lösungen kennen lernten, verschwindet, wenn man statt dieser, die bekanntlich Additionsverbindungen mit Äther enthalten [Formel (II)], die reinen, „individuellen“ Organomagnesiumverbindungen [Formel (I)] untersucht, die ebenso wie die Aminate [Formel (III)] von Tschelinzeff dargestellt worden sind.

$$R-Mg-X. \qquad \text{(I)}$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{X}\!>\!Mg---OR_2 \quad \text{bzw.} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{X}\!>\!Mg\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OR_2}{OR_2} \qquad \text{(II)}$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{X}\!>\!Mg---RNR'_2 \quad \text{bzw.} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{X}\!>\!Mg\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{R'_2NR}{R'_2NR}. \qquad \text{(III)}$$

Aus den freien Verbindungen (I) entstehen die Verbindungen (II) und (III) unter Wärmeentwicklung.

Die individuellen Organomagnesiumverbindungen der aliphatischen Reihe lassen sich ziemlich leicht gewinnen, wenn man nach v. Baeyer mittels Jod aktiviertes Magnesiumpulver und völlig trockenes Benzol oder Toluol als Reaktionsmedium anwendet. Die aromatischen Vertreter dieser Stoffklasse erhielten wir unter Zusatz von $^1/_{40}$ Mol Dimethylanilin als Katalysator und höherem Erhitzen (am Rückflusskühler während 6—8 Stunden). Die Magnesiumverbindungen schieden sich dabei in fester Form aus.

Die so unter Wasserstoff erhaltenen Verbindungen $R—Mg—X$ leuchten in Berührung mit Luft und sehr viel intensiver mit Sauerstoff, gleichgültig ob sie aromatischer oder aliphatischer Natur sind, sämtlich, wie an folgenden Vertretern derselben festgestellt wurde:

Äthylmagnesiumbromid, Äthylmagnesiumjodid,
i-Amylmagnesiumjodid, *n*-Propylmagnesiumbromid,
Phenylmagnesiumbromid
p-Bromphenylmagnesiumbromid } in Benzol und Toluol,
o-Toluylmagnesiumbromid
α-Naphthylmagnesiumbromid.

Wiederum ist das emittierte Licht kontinuierlich, aber von grüner Farbe. Die Intensität wächst mit steigendem Molekulargewicht. Die Arylmagnesiumverbindungen scheinen in Benzol und Toluol etwas löslich zu sein, denn einerseits leuchten auch die klaren Lösungen über den festen Stoffen, andererseits leuchten die Systeme auch nach Abstellen des Sauerstoffes noch einige Zeit nach.

Was endlich die Aminate (III) anlangt, so fanden wir, dass sie sich den Ätheraten vollkommen analog verhalten. Die aromatischen (Phenyl-, *p*-Bromphenylmagnesiumbromid mit Dimethylanilin) leuchten mit Sauerstoff, die aliphatischen (Äthyl-, *n*-Propyl- und *i*-Amylderivat) nicht. Die Beobachtung wurde etwas dadurch beeinträchtigt, dass die Aminatlösungen meist mit etwas brauner Farbe erhalten wurden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Fähigkeit, mit Sauerstoff unter Lumineszenz zu reagieren, allen Organomagnesiumverbindungen $R—Mg—X$ zukommt, nicht aber im allgemeinen auch ihren Molekülverbindungen. Auf die Bedeutung dieses Befundes werden wir später zurückkommen; an dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, dass danach eine Bildung von Molekülverbindungen auch in anderen Fällen die Ursache von auffallenden Änderungen der Leuchtfarbe oder von Ausbleiben der Lumineszenz in bestimmten Medien sein könnte.

2. Von den zahlreichen anderen unter starker Wärmeentwicklung und mit grosser Heftigkeit verlaufenden Reaktionen der Grignard-Verbindungen scheinen nur wenige unter Lichtemission zu verlaufen. Dies ist um so bemerkenswerter, als ja gerade in neuerer Zeit immer wieder festgestellt worden ist, dass die Chemilumineszenz durchaus nicht auf Oxydationsvorgänge beschränkt ist[1]). Spezieller geprüft haben wir die Reaktionen mit folgenden Stoffen:

Gase	Flüssigkeiten
N_2O	Äthylnitrit
NO	Äthylnitrat
NO_2	Acetylchlorid
Kohlendioxyd	Wasser
Kohlenmonoxyd	Benzoltriozonid in Benzol.

Von allen diesen Stoffen gibt, ausser Benzoltriozonid, von dem es ja zu erwarten war, nur N_2O eine schwache Lumineszenz, hierzu kommt noch die von Wedekind entdeckte Leuchtreaktion mit Chlorpikrin.

Von den Einzelergebnissen dieser, hier nicht zu beschreibenden Versuchsreihen mögen nur zwei allgemeinere hervorgehoben werden. Einmal zeigte sich aufs deutlichste, dass hohe Geschwindigkeit und Wärmetönung, auch im Verein, keineswegs Lumineszenz mit sich bringen. Stickstoffdioxyd wirkt ungemein heftig auf unsere Verbindungen ein, erzeugt aber kein Leuchten. Die bekannte, präparativ wichtige Umsetzung mit CO_2 ist weder bei den freien Verbindungen noch bei den Ätheraten, in eisgekühlter wie in erwärmter Lösung von Lumineszenz begleitet. Wasser, das momentan zersetzt, Acetylchlorid, das so ungemein heftig einwirkt und eine ganze Reihe anderer, gelegentlich, bei anderen Arbeiten zugesetzter, prompt reagierender Stoffe, geben bei grosser Wärmetönung kein Leuchten. Sodann aber ist die Lumineszenz auch bei der Wedekindschen Reaktion am stärksten in verdünnten Lösungen. Beim Eingiessen von reinem Chlorpikrin in ätherisches Phenylmagnesiumbromid oder umgekehrt, tritt unter Zischen heftige Reaktion aber kaum Leuchten auf. Erst bei starker Verdün-

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung (Helv., loc. cit.); ferner sei auf die Lichterscheinungen beim Zerfall des aktiven Stickstoffs, N_3, [Strutt, Chem. Zentralbl. I, 636, 1687 (1912); II, 1333 (1912); I, 1569 (1913); I, 1249 (1915); siehe auch Koenig und Elöd, Chem. Zentralbl. I, 1263 (1913); I, 1057 (1914); II, 521 (1915); Tiede, Chem. Zentralbl. I, 332, 851 (1914); II, 859 (1914)] und des „Hyazons" H_3 [Wendt und Landauer, Chem. Zentralbl. III, 706 (1920)] hingewiesen. Auch Diphenylstickstoff und ähnliche Stoffe zerfallen unter Lichtemission.

nung des Chlorpikrins (optimal 0·2—0·5 Volumprozent) tritt die von Wedekind beschriebene, prachtvolle Lumineszenz auf.

Grosse Reaktionsgeschwindigkeit und aktive Masse, starke Wärmetönung sind schon danach keine bestimmende Faktoren für das Auftreten von Chemilumineszenz. Ihr Einfluss muss eher sekundärer Natur sein. Die nunmehr mitzuteilenden quantitativen Versuche werden dies weiter beleuchten.

II. Kalorimetrische Untersuchungen an Organomagnesiumverbindungen.

a) Kalorimeter und Eichung.

Die bei den nachfolgenden Messungen benutzte Methode dürfte im wesentlichen mit der von Tschelinzeff angewendeten übereinstimmen. Das Kalorimeter bestand aus einem doppelwandigen Blechgefäss, das als Wassermantel diente, einem darin passend aufgestellten Kalorimetergefäss aus poliertem Messing, das etwa 2·5 Liter fasste und durch ein Rührwerk aus demselben Metall gleichmässig gerührt werden konnte. In diese Flüssigkeit wurde das gläserne Reaktionsgefäss eingesenkt. Das Flüssigkeitsniveau im Kalorimetergefäss wurde mittels eines geeigneten Schwimmers kathetometrisch eingestellt und kontrolliert[1]).

Als Reaktionsgefäss benutzten wir einen lang- und weithalsigen Kolben (etwa nach Art der Kjeldahlkolben), an dessen Hals zwei Ansätze angeschmolzen waren. Der eine weitere diente zur Aufnahme eines Tropftrichters, aus dem etwa erforderliche flüssige Reagentien zufliessen konnten. Der andere Ansatz lief in ein mehrfach um den unteren Teil des Kolbens herumgewundenes Glasrohr aus, durch den etwa entstehende oder durchgeleitete Gase entweichen mussten. Selbst bei sehr heftigen Reaktionen kondensierte sich in demselben, also innerhalb des Kalorimeters, etwa verdampftes Reaktionsmedium (vor allem Äther), bis auf eine geringe Menge, für deren Verdunstungswärme eine besonders ermittelte Korrektur eingesetzt wurde.

Durch den mittels eines gut eingepassten Korkes verschlossenen Hals des Reaktionskolbens wurde gasdicht ein gläserner Schraubenrührer, der gleichzeitig als Zuleitungsrohr für Wasserstoff bzw. Sauerstoff diente, eingeführt. Das Reaktionsgefäss wog im Durchschnitt (ohne Thermometer) 140—150 g[2]).

[1]) Vgl. wegen ausführlicherer Einzelheiten hier und im folgenden die demnächst erscheinende Züricher Dissertation von O. E. Kalberer. Das Kalorimeter war ursprünglich (von Golaz, Paris) zum Gebrauch mit der Berthelotschen Bombe gebaut worden.

[2]) Es wurden natürlich im Laufe der Versuche mehrere derartige Gefässe geblasen.

Die Rührung des Kalorimeterinhaltes und des Reaktionsgemisches besorgte ein Elektromotor unter Zuhilfenahme eines Riemenscheibensystemes.

Die Temperatur des Wassermantels sowie der zugelassenen Reagentien wurde an je einem gewöhnlichen in $^1/_{50}$ Grad geteilten, die des Kalorimetergefässes an einem in $^1/_{100}$ Grad geteilten Beckmannthermometer abgelesen.

Zur Vermeidung von Strahlungsverlusten wurde die Temperatur des Wassermantels durch eine kleine Heizspirale so reguliert, dass sie stets um $\frac{\Delta^o}{2}$ niedriger lag als die Endtemperatur im Kalorimetergefäss, wenn Δ^o die Temperatursteigerung durch die Wärmetönung der Reaktion bedeutet.

Die Bestimmung des Wasserwertes des ganzen Systemes erfolgte empirisch durch Eichung mittels bekannter Reaktionswärmen, nämlich der Verdünnungswärme von Schwefelsäure genau bestimmten Gehaltes und der Neutralisationswärme von Salzsäure durch Natronlauge.

(Es kamen zwischen 17 g und 26 g konz. Schwefelsäure und etwa 30 g Wasser einerseits, 26·33 ccm Salzsäure, die 2·0998 g HCl enthielten und ein geringer Überschuss $NaOH$ andererseits zur Verwendung. Die am Beckmann abgelesene, bzw. extrapolierte Temperaturerhöhung war dabei etwa 1°. Unter solchen Bedingungen ergab sich z. B. die folgende Reihe von 7 Messungen, von denen Nr. 4 einer Neutralisationsmessung entstammt:

1. 2·538	2. 2·580	3. 2·465		4. 2·536
5. 2·558	6. 2·503	7. 2·571	Mittel:	8. 2·5358.

Berechnet man unter Zugrundelegung dieses Mittelwertes und der Messung 4. umgekehrt die Neutralisationswärme der Salzsäure, so erhält man 13·76 cal. statt 13·75.)

Wir sind uns natürlich vollkommen darüber klar gewesen, dass die Messmethode rein kalorimetrisch weitgehendster Verfeinerung fähig war, haben aber von einer solchen einfach deshalb abgesehen, weil sie im vorliegenden Falle kaum genauere Gesamtresultate hätte liefern können. Denn die Schwierigkeiten unserer und ähnlicher Messungen und damit die vornehmste Fehlerquelle liegen durchaus im rein chemisch Präparativen. Genauer arbeitende kalorimetrische Anordnungen hätten daher nur die Grösse der unvermeidlichen Fehler schärfer hervortreten lassen, die durch Bereitung und Dosierung des Reagens, die immer, wenn auch in sehr geringem Umfange vorhandenen Nebenreaktionen, die notwendige Anwesenheit geringer Mengen von Kataly-

satoren usw. bedingt werden. Man musste unter solchen Umständen mit einer Fehlerbreite von einigen Prozenten rechnen und versuchen, diese durch Kontrollmessungen, allfällig ermittelte Korrekturen und Variation der Versuchsbedingungen möglichst herabzudrücken.

b) **Reagentien, Darstellung der Organomagnesiumverbindungen, Gasströme.**

1. Äther wurde mit Wasser gewaschen, destilliert, nochmals über Natrium destilliert und über blankem Natriumdraht aufbewahrt.

2. Benzol, Toluol, Halogenverbindungen wurden mehrfach fraktioniert, wenn fest bis zu einwandfreiem Schmelzpunkt umkristallisiert.

3. Besondere Sorgfalt erfordert das zu verwendende Magnesium. Wir verwendeten z. T. Magnesiumband, z. T. sehr reinen Magnesiumgriess. Die Verunreinigungen des Metalls wurden besonders bestimmt, sie betrugen bei den einzelnen Sendungen einige Promille bis maximal 1%. Für die Messungen der ersten Versuchsreihe musste nach v. Baeyer aktiviertes Magnesium, das natürlich Magnesiumjodid enthielt, verwendet werden. In diesen Fällen wurde entweder der Gehalt an Metall gasvolumetrisch oder der Jodidgehalt titrimetrisch bestimmt.

(In einem mit CO_2 gefüllten, an ein Azotometer angeschlossenen Kölbchen wurde das Magnesium in Salzsäure gelöst und der entwickelte Wasserstoff mit CO_2 übergetrieben und gemessen. Bequemer und zuverlässiger ist die Ermittlung des Jodids durch Titration mit Silbernitrat, da es leicht möglich ist die Aktivierung so zu leiten, dass kein freies Jod hinterbleibt. Wirft man das aktivierte Magnesium in Wasser, so löst sich das Jodid sofort, während das Metall in glänzend blanker Form untersinkt.)

Das bei den weiteren Versuchsreihen verwendete, nicht aktivierte Magnesium wurde zunächst oberflächlich gereinigt, zu Spiralen aufgewunden, die in 10—15 cm lange Stücke zerschnitten und in etwa 2%ige, gegen 70° warme Salpetersäure geworfen wurden. Nach kurzer Einwirkung zog man die Bandstücke mit Glasstäben heraus, wusch gründlich in fliessendem Wasser, schleuderte ab und trocknete endlich auf Filtrierpapier im heissen Dampftrockenschrank. Das Band erhielt dabei einen silberweissen Glanz, den es in gut schliessenden Flaschen lange Zeit behielt. Zum Abwägen wurden die Stücke, die natürlich nur mit Pinzetten zu berühren sind, weiter zerschnitten.

Die Einwage in das Reaktionsgefäss erfolgte immer in der Reihenfolge: Magnesium, Äther, Halogenid, wobei für die Flüssigkeiten Wäge-

fläschchen mit eingeriebenen Stopfen und Ausgussschnabel verwendet wurden. An Stelle des Rührers wurde während der Bildung der Magnesiumverbindung ein gläserner Innenkühler in den Hals des Reaktionsgefässes eingesetzt und Wasserstoff über das Reaktionsgemisch eingeleitet. Meist genügte Erwärmung in einem elektrisch geheizten Paraffinbad, um die Reaktion in Gang zu setzen, nur selten musste eine Spur Jod zugesetzt werden.

Die Darstellung der ätherfreien Verbindungen gelingt auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels unter Zugabe von einigen Tropfen Dimethylanilin als Katalysator, wenn das verwendete Halogenid in grösserem Überschuss zugesetzt wird. Will man höher erhitzen, so wird auch das Dimethylanilin entbehrlich; es erschien jedoch aus mehr als einem Grunde ratsamer, bei niederer Temperatur mit Katalysator zu arbeiten, insbesondere um die Reaktionsdauer nicht allzusehr unnötig zu verlängern. Bei diesen Versuchen wurde wegen der Hygroskopizität des bei der Aktivierung entstandenen Magnesiumjodids zuerst das Halogenid eingewogen.

Nach Einsetzung des abgekühlten Reaktionsgefässes in das Kalorimeter wurde weiter Wasserstoff, bei den Oxydationsversuchen nachher Sauerstoff eingeleitet, hierbei sind einige weitere Vorsichtsmassregeln erforderlich.

Wasserstoff wurde im Kippapparat entwickelt mit Kupfersulfat und Permanganatlösungen gewaschen durch eine meterlange Chlorcalciumröhre und Schwefelsäure getrocknet.

Sauerstoff wurde in bekannter Weise aus Kaliumchlorat bereitet, in einem Gasometer bewahrt und in ähnlicher Weise gereinigt und getrocknet.

Zur Sättigung mit Äther liessen wir die Gase durch eine 1·5 m lange mit Äther gefüllte Glasschlange streichen, die in einem Glastrog auf etwas höherer als Zimmertemperatur gehalten wurde. Es zeigte sich indessen, dass trotzdem bei der etwas erhöhten Temperatur des Kalorimeters noch Äther vom Gasstrome aufgenommen wurde. Zur Ermittlung der für die entsprechende Verdunstungswärme einzusetzenden Korrektur ermittelten wir in besonderen Versuchen die durch den Gasstrom veranlasste Abkühlung in Funktion der Strömungsgeschwindigkeit. Hierbei erwies sich der einfache von Riesenfeld[1]) angegebene Strömungsmesser (Äther als Manometerflüssigkeit, Eichung mit Leuchtgas) als sehr geeignet. Es ergab sich, dass per Liter Gas bei der an-

[1]) E. W. Riesenfeld, Chem.-Ztg. 1918, S. 510.

gewandten Strömungsgeschwindigkeit von 0·2 Liter/Minuten 0·125 cal. in Rechnung zu setzen waren.

Die Messungen wurden mit jeweils 1 g Magnesium ausgeführt, was bei unserer Anordnung eine Temperaturerhöhung von etwa 1° C. ergab. Über den Gang der Messungen selbst ist keine weitere Bemerkung notwendig. Die Ermittlung der wahren Temperaturerhöhung erfolgte graphisch oder rechnerisch in bekannter Weise. Die Wärmetönung ist im folgenden stets auf ein Mol umgerechnet angegeben[1]).

c) **Bildungswärme der Ätherate, Wasserzersetzungswärmen.**

Da der Übergang der Organomagnesiumverbindungen in ihre Ätherate in der aliphatischen Reihe die Lumineszenzfähigkeit mit Sauerstoff vernichtet, in der aromatischen beeinträchtigt, war es von Interesse die Energieabgabe bei der Bildung dieser Molekülverbindungen zu bestimmen. Gleichzeitig sollte versucht werden, die Anzahl Mole Äther pro Mol Organomagnesiumverbindung festzustellen, deren Anlagerung noch messbare Wärmetönung liefert.

In der aliphatischen Reihe hat bekanntlich bereits Tschelinzeff[2]) derartige Messungen ausgeführt, er findet für die Bildungswärmen der Ätherate (bei Überschuss von Äther) folgende Zahlen:

	In Benzol cal.	In Benzin cal.
Äthylmagnesiumjodid .	12·7	—
i-Propylmagnesiumjodid	12·6	12·2
i-Butylmagnesiumjodid .	13·3	—
i-Amylmagnesiumjodid .	12·5	12·0

Für unsere Zwecke war indessen wesentlich der Vergleich der Wärmetönungen bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen, welch letztere der genannte Forscher nicht untersucht hat, von Interesse. Wir haben deshalb die Versuche Tschelinzeffs wiederholt und bei dieser Gelegenheit auch den thermischen Effekt von stufenweisem Zusatz von 1, 2, 3 usw. Mol Äther untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Kolumnen unter Ae_n geben die Anzahl zugefügter Mole Äther per Mol Magnesiumverbindung,

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch; Sackur, Thermochemie und Thermodynamik.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3664 (1905).

die unter Q_n die entsprechenden Wärmetönungen. Unter Ae_{tot} und Q_{tot} sind die Summen der Äthermengen bzw. die Gesamtwärmetönungen verzeichnet.

Tabelle 1.
Medium: Benzol.

Nr.	Verbindung	Ae_1	Q_1	Ae_2	Q_2	Ae_3	Q_3	Ae_4	Q_4	Ae_{tot}	Q_{tot}
42	Äthylmagnesiumjodid	—	—	—	—	—	—	—	—	6·03	12·53
43	„	—	—	—	—	—	—	—	—	4·86	12·64
48	„	1·08	6·86	2·38	5·62	1·72	—	1·72	—	6·90	12·48
49	„	1·16	6·53	1·16	5·53	1·16	0·46	1·16	—	4·64	12·52
44	Phenylmagnesiumbromid	2·01	10·72	2·57	2·34	—	—	—	—	4·58	12·61
45	„	1·81	9·08	1·38	2·05	1·21	1·33	2·42	—	6·82	12·46
46	„	1·18	7·45	1·18	2·97	1·18	0·97	1·18	0·77	4·72	12·16
47	„	1·36	7·50	1·36	1·91	1·36	1·02	1·36	0·83	5·44	11·26
52	*o*-Toluylmagnesiumbromid	1·48	8·00	1·48	3·63	1·48	—	—	—	4·44	11·63
53	„	1·19	6·90	1·19	3·18	1·19	1·13	1·19	—	4·76	11·21
50	*α*-Naphthylmagnesiumbromid	1·39	7·58	1·39	3·51	1·39	—	—	—	4·17	11·09
51	„	1·30	6·74	1·32	2·92	1·32	1·66	2·64	—	6·58	11·32

Tabelle 2.
Mittelwerte.

Zahl der Bestimmungen	Verbindung	Ätheratbildungswärme	Wasserzersetzungswärme	Summe
4	Äthylmagnesiumjodid	12·54	51·17	63·71
4	Phenylmagnesiumbromid	12·12	55·31	67·43
2	*o*-Toluylmagnesiumbromid	11·42	41·03	52·45
2	*α*-Naphthylmagnesiumbromid	11·20	39·70	50·90

Die totale Bildungswärme der aliphatischen Ätherate wurde, wie Tabelle 2 zeigt, im Mittel in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten Tschelinzeffs gefunden. Dasselbe gilt auch von den Zahlen bei stufenweisem Zusatz der einzelnen Mole Äther, indem der genannte Forscher für das erste Mol Äther 6·63, das zweite 5·66 und das dritte 0·5 cal. findet.

Wir haben nun allerdings niemals genau 1, 2 oder 3 Mol Äther zugesetzt, dass aber trotzdem unsere Zahlen den Befund von Tschelinzeff vollkommen bestätigen, zeigt am deutlichsten die graphische Darstellung auf Fig. 1, bei der die Mole Äther als Ordinaten, die entwickelten Kalorien als Abszissen aufgetragen sind. Man sieht, dass nach Zusatz von 2 Mol Äther auch mit Zufügung grösserer weiterer Mengen nur wenig Wärmeentwicklung mehr zu erzielen ist.

Die Wärmetönung der Ätheratbildung nimmt bei den aromatischen Magnesiumverbindungen in ähnlicher Weise mit steigendem Molargewicht ab, wie dies nach Tschelinzeff bei den aliphatischen der Fall ist. Dieselbe Abnahme mit dem Molargewicht findet sich übrigens auch bei der Bildungswärme der Aminate.

Angesichts dieser allgemeinen Übereinstimmung ist es um so überraschender, dass die Werte für die Zersetzungswärmen durch Wasser bei uns stets niedriger ausfielen als bei Tschelinzeffs Messungen. Wir haben bei den hier referierten Versuchen zwar ohne Medium ge-

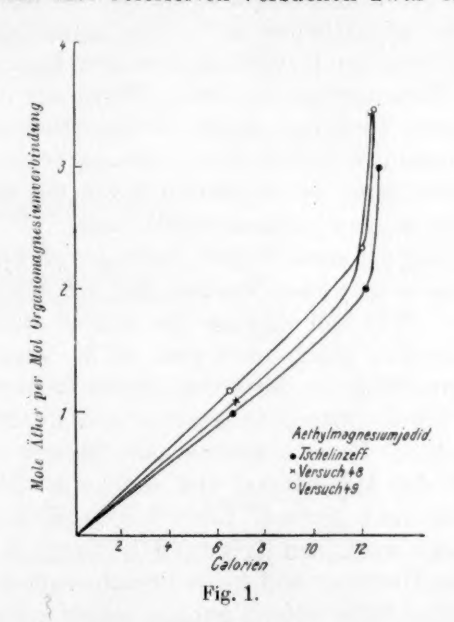


Fig. 1.

arbeitet, aber auch bei den späteren Messungen in ätherischer Lösung tritt dieselbe Differenz wieder auf. Leider konnten wir nicht genauer feststellen, welche Korrekturen Tschelinzeff noch in Betracht gezogen hat. Die äussere Arbeit infolge Gasentbindungen bei der Reaktion der aliphatischen Verbindungen kann bei der Grösse der Differenz (etwa 4—6 Kal.) nicht sehr ins Gewicht fallen. Als einzige mögliche Fehlerquelle bei unseren Messungen könnte eine geringe Verdampfung von Äther bei der sehr erheblichen Erwärmung der Reaktionsmasse während der Zersetzung in Frage kommen. Wir betrachten vorläufig unsere Werte als Mindestwerte.

Im übrigen haben wir die Zersetzungswärmen nicht um ihrer selbst willen, sondern hauptsächlich zur Kontrolle über die Bildung

der Magnesiumverbindungen durchgeführt. Ihre Konstanz beweist, dass dieselbe vollständig war, keine Feuchtigkeit angezogen worden war und die Versuchsbedingungen soweit vergleichbar waren.

Als Ergebnis dieser Messungsreihe ist ausser der Bestätigung einiger Zahlen von Tschelinzeff und seiner Angaben über die Rolle der beiden ersten Äthermoleküle zunächst zu verzeichnen, dass auch in der aromatischen Reihe 2 Mole Äther unter starker Wärmeentwicklung gebunden werden. Sodann ergibt sich, dass die Bildungswärme der Ätherate in der aromatischen Reihe sehr wenig verschieden von derjenigen in der aliphatischen ist[1]). Die mangelnde Lumineszenzfähigkeit der aliphatischen Grignard-Lösungen kann also nicht durch einen grösseren Energieverlust bei ihrer Bildung aus den individuellen Organomagnesiumverbindungen erklärt werden. Die Lumineszenzfähigkeit der aromatischen Grignards könnte danach höchstens in der verschiedenen Wärmetönung der Oxydation selbst, die im folgenden Abschnitt untersucht werden wird, begründet sein.

Inzwischen mag auf einen unseres Erachtens wichtigen Unterschied beider Stoffklassen hingewiesen werden, der sich aus den Zahlen von Tabelle 1 ergibt. Während nämlich die totalen Bildungswärmen in beiden Reihen ziemlich gleich gross sind, ist die durch das erste Mol entbundene Wärmemenge in der aromatischen Reihe viel grösser, die durch das zweite Mol entbundene entsprechend wesentlich kleiner als in der aliphatischen. Hieraus möchte man folgern, dass in der aromatischen Reihe das Monoätherat viel stabiler ist als das Diätherat, das sich erst bei sehr grossem Überschuss vollständig bilden mag, oder dass überhaupt das in den Grignard-Lösungen enthaltene Gleichgewicht zwischen Ätheraten und freien Organomagnesiumverbindungen in der aromatischen Reihe ceteris paribus weiter zugunsten der freien Verbindungen verschoben liegt. Hierauf kommen wir später zurück.

d) Die Oxydationswärmen.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt, die wir zur Ermittlung der Oxydationswärmen, der Zersetzungswärmen nicht oxydierter und endlich oxydierter Grignard-Lösungen ausgeführt haben. Über die Zersetzungswärmen der frischen Grignard-Lösungen durch Wasser gilt das bereits im voranstehenden

---

[1]) Über die Wärmetönung bei diesen und ähnlichen Molekülverbindungen vgl. auch die weiteren Arbeiten Tschelinzeffs und P. Pfeiffer, Die organischen Molekülverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1922.

Tabelle 3.

Nr.	Verbindung	Wärmetönung bei den Reaktionen mit			Summe
		Sauerstoff	Wasser nach der Oxydation	Wasser ohne Oxydation	
1	Äthylmagnesiumjodid	60·33	—	—	—
2	„	59·83	—	—	—
3	„	59·29	—	—	—
4	„	59·49	—	—	—
5	Phenylmagnesiumbromid	65·61	—	—	—
6	„	65·63	—	—	—
7	Äthylmagnesiumbromid	58·69	23·09	—	81·78
8	„	58·42	22·55	—	80·97
9	„	—	—	51·52	—
10	„	—	—	51·29	—
11	Phenylmagnesiumbromid	—	—	58·19	—
12	„	64·10	19·63	—	83·73
13	„	65·21	19·59	—	84·80
14	„	—	—	57·70	—
15	Äthylmagnesiumbromid	—	—	50·83	—
16	„	58·19	22·34	—	80·53
17	„	58·30	22·55	—	80·85
18	Äthylmagnesiumjodid	—	22·71	—	—
19	Äthylmagnesiumbromid	58·37	22·06	—	80·43
20	„	58·83	22·35	—	80·18
21	„	57·64	21·98	—	79·53
22	„	—	—	49·63	—
23	Phenylmagnesiumbromid	65·10	20·45	—	85·55
24	„	—	—	57·22	—
25	„	—	—	57·20	—
26	Äthylmagnesiumbromid	—	—	49·04	—

Tabelle 4.
Mittelwerte zu Tabelle 3.

Zahl der Bestimmungen	Verbindung	Reaktionen mit		Summe
		Sauerstoff	Sauerstoff + Wasser	
4	Äthylmagnesiumjodid	59·7	—	—
[1	„	—	22·7	—
7	Äthylmagnesiumbromid	58·2	22·4	80·61
8	Phenylmagnesiumbromid	65·13	19·80	84·40

Gesagte; die Oxydationswärmen werden von dieser Unstimmigkeit natürlich nicht berührt.

Man erkennt, dass in der Tat die Oxydationswärmen der aromatischen Verbindungen, und ebenso die Zersetzungswärmen der nicht oxydierten aromatischen Grignards durch Wasser, stets höher sind

als die der aliphatischen. Die Differenz beträgt im Mittel bei den Oxydationswärmen 5·43 Kal. (etwa 10%), bei den Zersetzungswärmen 7·2 Kal. (etwa 14%).

Es fällt indessen schwer, diese relativ geringe Differenz der Oxydationswärmen als Ursache der verschiedenen Lumineszenzfähigkeit anzusprechen. Man muss bedenken, dass im vorliegenden Falle Reaktionsgeschwindigkeit, Chemismus und alle sonstigen Bedingungen der lumineszierenden und nicht lumineszierenden Reaktionen so weitgehend analog, bzw. gleich sind, dass diese energetische Differenz allein bestimmend sein müsste. Wenn aber der Energieumsatz allein bestimmend wäre für das Auftreten von Lumineszenz, dann sollten zwischen lumineszierender und Dunkelreaktion grössere Unterschiede in der Reaktionswärme auftreten, als wir beobachteten. Es könnte höchstens sein, dass für unsere Grignardverbindungen eine ziemlich scharf begrenzte kritische Reaktionswärme bestände, oberhalb welcher Chemilumineszenz recht stark, unterhalb welcher sie nicht zu beobachten wäre. Wir werden aber im folgenden Abschnitt sehen, dass ungemein stark lumineszierende Reaktionen unserer Verbindungen bestehen, die mit sehr viel kleineren Wärmetönungen einhergehen, während die sehr stark exotherme Zersetzung durch Wasser niemals von Leuchten begleitet ist. Auf die Diskussion dieser Fragen wollen wir indessen erst am Schlusse dieser Abhandlung eingehen.

e) Die Wärmetönung der Wedekindschen Reaktion.

Wie erwähnt, beobachtet man bei der Einwirkung von ätherischem Chlorpikrin Cl_3CNO_2 auf Phenylmagnesiumhalogenid oder andere aromatische Organomagnesiumverbindungen in ätherischer Lösung Lumineszenzen, die zu den hellsten und schönsten unter allen bekannten gehören. Wenn auch der Reaktionsmechanismus dieser Vorgänge noch nicht aufgeklärt ist, so war es doch von Interesse, die Wärmetönung derselben festzustellen. War dieselbe massgebend für das Auftreten von Chemilumineszenz, so musste die Wärmetönung dieser Wedekindreaktion sehr gross sein. Wir haben uns übrigens bemüht, den Reaktionsmechanismus kalorimetrisch dadurch aufzuklären, dass wir die Anzahl Mole Chlorpikrin pro Mol Magnesiumverbindung festzustellen versuchten, deren Zusatz noch merklich Wärmeentwicklung hervorrief. Die Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Schwankungen in den erhaltenen Zahlen sind hier etwas grösser als in den anderen Messungsreihen, die Verhältnisse sind aber sehr gut zu übersehen.

Tabelle 5.
Wärmetönung der Wedekind-Reaktion.

Nr.	Verbindung	Wärme bei Zusatz von $Cl_3.C.NO_2$			Gesamt-wärme	Wasserzusatz
		a	*b*	*c*		
33	Äthylmagnesiumbromid	—	—	—	(47·76)	(26·36)
35	"	—	—	—	48·59	25·12
37	"	29·04	20·50	—	49·54	25·02
38	"	31·89	14·14	—	(46·03)	26·95
39	"	30·78	17·18	1·07	49·03	26·31
27	Phenylmagnesiumbromid	—	—	—	56·91	—
28	"	—	—	—	56·40	—
29	"	—	—	—	56·50	23·37
30	"	—	—	—	56·37	23·52
31	"	—	—	—	56·07	22·92
34	"	—	—	—	(58·77)	—
36	"	24·37	23·93	7·67	55·97	22·52
40	"	26·71	24·10	4·55	55·36	24·66
41	"	—	—	—	56·37	22·66
32	"	—	—	—	56·62	22·64

Man bemerkt wiederum die charakteristische Differenz der Wärmetönungen von aliphatischen und aromatischen Verbindungen, im Mittel hier 7·27 Kal., also ganz ähnlich wie bei den Oxydationen. Die lumineszierende Reaktion hat etwa 15 % höhere Reaktionswärme. Aber stets ist die Wärmetönung der Wedekindschen Reaktion ausserordentlich viel kleiner als die der entsprechenden Oxydation, und kleiner als diejenige der niemals lumineszierenden Zersetzung durch Wasser, deren Mindestwerte wir ja bestimmt haben.

Ehe wir zur Diskussion der bisher erhaltenen Resultate schreiten, mögen noch einige Bemerkungen über den Effekt von stufenweisem Zusatz des Chlorpikrins eingefügt werden.

Über den Verlauf der Wedekindschen Reaktion ist mit rein chemischen Mitteln nichts Abschliessendes zu ermitteln gewesen. Wedekind isolierte aus dem Reaktionsgemisch statt des wohl erwarteten Triphenylnitromethans Dibenzyl. Aus dem mit Wasser zersetzten Reaktionsgemisch konnten wir ferner eine erhebliche Menge Benzoesäure isolieren, die durch Schmelzpunkt, Kristallform, Äthylester usw. identifiziert wurde. Daneben entsteht aber ein schwer entwirrbares Gemisch weiterer Stoffe.

Die Versuche, durch Messung des kalorimetrischen Effektes von stufenweisem Zusatz des Chlorpikrins die Anzahl Mole festzustellen, die mit 1 Mol Organomagnesiumverbindung in Reaktion tritt, waren

unter solchen Umständen von vornherein nicht allzu aussichtsreich. Denn es war weder sicher, dass das Chlorpikrin nur mit der ursprünglichen Magnesiumverbindung reagiert, noch, dass es unter den Versuchsbedingungen in eindeutiger Weise reagiert. Setzt man versuchsweise diese Forderungen als erfüllt voraus, so ist die Anzahl Grammole Chlorpikrin, die mit 1 Mol Magnesiumverbindung reagiert, zu setzen:

$$Z = \frac{aQ}{qM},$$

wobei a die erste (ungenügende) Menge Chlorpikrin ist, die zugesetzt worden ist, q die durch sie erzeugte Wärmemenge, Q die bei totalem Umsatz [Überschuss von Chlorpikrin[1])] gefundene Wärmetönung pro Grammol Magnesiumverbindung und M das Molargewicht des Chlorpikrins bedeuten. Man findet so, dass in der aliphatischen Reihe 1 Mol Chlorpikrin mit 4 Mol, in der aromatischen Reihe mit 3 Mol Grignardverbindung reagiert. Der weitere Verlauf der Reaktion mindestens ist aber keineswegs einfach, denn diese Resultate erhält man nur mit der ersten ungenügenden Menge, die zugesetzt wird.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Die im vorstehenden beschriebenen, mit einfachsten Mitteln ausgeführten Versuche scheinen zu genügen, um einige mindestens vorläufige Schlüsse über Wesen und Ursache der Chemilumineszenz zu begründen. Wir verhehlen uns dabei keineswegs, dass die Fortführung dieser und ähnlicher Messungen, vielleicht auch mit grösserer Messgenauigkeit, nicht nur erwünscht, sondern für die Gewinnung eines abschliessenden Bildes sogar notwendig wäre. Indessen sind unter den zahlreichen Reaktionen der Organomagnesiumverbindungen, die z. T. von Tschelinzeff auch kalorimetrisch verfolgt worden sind, nur sehr wenige anscheinend von Lumineszenz begleitet, und es dürfte wohl anzunehmen sein, dass bei anderen Leuchtreaktionen ähnliche Verhältnisse wie bei unseren Grignardverbindungen vorherrschen. Es erscheint daher berechtigt, eine Diskussion unserer Ergebnisse für allgemeinere Zwecke zu versuchen.

Wir möchten dabei vorausschicken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und der Energieumsatz, unabhängig von jeder speziellen Theorie, einen gewissen Einfluss auf die Chemilumineszenz haben müssen.

[1]) Auf die tatsächliche Anwesenheit eines Überschusses von $Cl.C:(NO_2)_3$ kann man kalorimetrisch durch Zusatz von weiterer Grignardlösung prüfen.

Welcher Art auch die Elementarvorgänge sein mögen, die im Laufe der Reaktion Moleküle zum Emittieren erregen, ihre Zahl und Häufigkeit wird jedenfalls bis zu gewissem Betrage mit der Reaktionsgeschwindigkeit wachsen müssen — und damit die Lumineszenzhelligkeit. Besteht ferner der Erregungsvorgang in einem Stosse, sei es von Elektronen, sei es von Molekeln, so wird die Zahl der wirksamen Stösse im allgemeinen auch mit der bei der Reaktion freiwerdenden Energiemenge wachsen müssen. Es kann somit eine gewisse Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und -wärme, ein gewisses Minimum an freigesetzter Energie pro Grammol sicherlich als zwar notwendige aber deshalb durchaus noch nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten einer beobachtbaren Lichtemission gelten oder vorausgesetzt werden.

Bei den im Vorstehenden untersuchten Reaktionen der Organomagnesiumverbindungen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, gleichgültig ob Lumineszenz auftritt oder nicht, stets gross, der Unterschied zwischen lumineszierender und nicht lumineszierender Umsetzung kann jedenfalls nicht in der verschiedenen Geschwindigkeit beider gesucht werden. Wir haben überdies in einem Falle noch besonders gezeigt, dass eine Vermehrung der Konzentration, also Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Lumineszenz beeinträchtigt[1]).

Die Lumineszenz ist weiterhin nicht auf die Oxydationsreaktion beschränkt, und endlich ist der Chemismus der lumineszierenden und nicht lumineszierenden Reaktionen so weitgehend analog bzw. gleich, dass höchstens die energetische Verschiedenheit derselben noch zur Erklärung des verschiedenen Emissionsvermögens herangezogen werden kann.

Nun zeigt sich allerdings, dass die unter Lumineszenz verlaufenden Oxydationen und Wedekindreaktionen stets eine etwas höhere Wärmetönung besitzen als die entsprechenden nicht lumineszierenden. Abgesehen davon, dass diese Differenz aber, wie bereits bemerkt, ziemlich klein erscheint, sprechen eine ganze Reihe von Gründen dagegen in ihr die Ursache der verschiedenen Lumineszenzfähigkeit zu erblicken.

Wie man aus folgender Zusammenstellung erkennt, unterscheiden sich die Reaktionswärmen der Oxydationen, Wedekindreaktionen und der Wasserzersetzung von aromatischen und aliphatischen Grignard-

[1]) Vgl. weitere Beispiele für dieses Verhalten und die folgenden Ausführungen bei E. N. Harvey, The Nature of Animal Light, Philadelphia und London (J. B. Lippincott) 1919.

verbindungen im gleichen Sinne, aber nur bei den ersten beiden Reaktionspaaren besteht eine Verschiedenheit der Lumineszenz. Zugleich bemerkt man, dass bei ein und demselben Stoffe, z. B. der Phenylverbindung, keineswegs die hellste Lumineszenz mit der grössten Reaktionswärme zusammentrifft. Denn die viel stärker leuchtende Wedekindreaktion besitzt nicht nur geringere als die wesentlich schwächer lumineszierende Oxydation, sondern sogar, selbst nach unseren Daten, eher geringere als die völlig lichtlose Zersetzung durch Wasser.

Stoff	Oxydationswärme der Ätherate	Wedekindwärme	Wasserzersetzungswärme
Phenylmagnesiumbromid	65·1 luminesziert	56·3 luminesziert	mindestens 56·5 luminesziert nicht
Äthylmagnesiumbromid	58·2 lumineszierl nicht	49·1 lumineszierl nicht	mindestens 51·2 lumineszierl nicht

Die Bildungswärmen der Ätherate sind ferner, wie wir sahen, in der aliphatischen und aromatischen Reihe nur wenig verschieden. Wenn nun, was wohl anzunehmen ist, die freien Organomagnesiumverbindungen mit Sauerstoff in derselben Weise reagieren wie ihre Ätherate, so müssen die betreffenden Reaktionswärmen sich offenbar sehr annähernd um denselben Betrag unterscheiden wie die Oxydationswärmen der Ätherate. Die ätherfreien Verbindungen leuchten aber, wie wir sahen, trotzdem sämtlich. Die Differenz der Reaktionswärmen, die bei den Ätheraten das verschiedene Lumineszenzvermögen erklären müsste, hat also bei den freien Verbindungen keinerlei Einfluss. Trotz analoger Differenz der Wärmetönungen leuchten beide Reihen bei der Oxydation und leuchten die Ätherate beider nicht bei der Zersetzung durch Wasser.

Es ergibt sich somit, dass einerseits der Absolutwert der Wärmetönung einer Reaktion unserer Magnesiumverbindungen keinen bestimmenden Einfluss auf das Auftreten von Chemilumineszenz ausübt, andererseits Differenzen der Reaktionswärmen keine Erklärung für die verschiedenen Lumineszenzfähigkeiten von Grignardumsetzungen zu bieten vermögen.

Fällt aber auch das energetische Moment zur Erklärung der Lumineszenzverhältnisse weg, so bleibt offenbar keine einzige, für die Reaktion als solche charakteristische Grösse, in unserem speziellen Falle wenigstens, übrig, die als wesentliche Ursache der Chemilumi-

neszenz angesprochen werden könnte. Man wird also zu dem Schlusse geführt, dass der Reaktionsvorgang als solcher überhaupt nicht die unmittelbare Ursache des Leuchtens darstellt. Von welchen Faktoren das Auftreten desselben abhängt, ergibt sich vielleicht aus Betrachtungen folgender Art.

Während man aus mehrfach dargelegten Gründen die Lumineszenz nicht als eine spezifische Begleiterscheinung der Oxydation, also eine Eigentümlichkeit reagierender Sauerstoffmolekeln, auch in unseren Fällen ansehen kann, ist die Natur der organischen Reste von erheblichem Einfluss auf das Zustandekommen und die Farbe des Leuchtens. Nur die Molekülverbindungen der aromatischen Reihe leuchten, die Intensität ist dabei um so grösser, je höher das Molekulargewicht, die Leuchtfarbe ist je nach der Konstitution des Radikals und je nach dem Ausmasse der Anlagerung weiss, grün, blau. Andererseits sind es aber wiederum keine speziellen konstitutiven Einflüsse, die massgebend sind, wie etwa zyklische Struktur, Höhe des Molargewichtes allein. Wesentlich erscheint nur die Fähigkeit in mehr oder weniger grossem Umfang Molekülverbindungen zu bilden, wie gerade die kalorimetrischen Daten zu zeigen scheinen. Schon Tschelinzeff fand, dass die Bildungswärme der Ätherate und Aminate der aliphatischen Organomagnesiumverbindungen mit steigender Molekulargrösse abnimmt, dasselbe fanden wir selbst bei den aromatischen Verbindungen, während gleichzeitig die Leuchtintensität mit wachsendem Molargewicht zunimmt. Man hat Grund anzunehmen, dass die Abnahme der Bildungswärme auf eine geringere Stabilität bzw. weniger vollständige Bildung dieser Molekülverbindungen zurückgeht[1]. Ferner ergibt sich aus den mitgeteilten Zahlen, dass besonders in der aromatischen Reihe die Bindungswärme für das zweite Mol Äther ausserordentlich viel geringer ist als diejenige für das erste Mol. Zur Deutung dieser Beobachtungen muss man sich daran erinnern, dass die Grignardschen Lösungen ein Gleichgewicht:

$$\text{(I.) } R-Mg-X + n \text{ Mol Äther} \rightleftarrows \text{(II.) } R-Mg-X \ldots Ae$$
$$+ n \text{ Mol Äther} \rightleftarrows \text{(III.) } R-Mg-X \ldots Ae_2$$

enthalten. Dabei ist natürlich im allgemeinen die Menge von (I.) sehr gering, klein wohl auch noch die Menge des Monoätherates (II), aber

[1] Tschelinzeff findet, dass so verschiedene Additionsverbindungen wie Äther-H_2SO_4, H_2O-H_2SO_4 und Propylmagnesiumjodid-*Ae* ähnliche Wärmetönungen haben; siehe P. Pfeiffer, loc. cit., S. 36, 42 ff.

besonders bei den aromatischen Verbindungen noch viel weniger zu vernachlässigen, als die der freien Verbindungen (I.).

Wir haben nun gesehen, dass die freien Verbindungen sämtlich lumineszieren, sehr wahrscheinlich, wenn auch bisher nicht befriedigend bewiesen, mögen auch die Monoätherate diese Eigenschaft, in geringerem Masse, besitzen. Es scheint uns daher die Annahme naheliegend, dass entweder die freien Verbindungen (I.)[1] oder mit ihnen noch die Verbindungen (II.) die Träger der Lumineszenz sind. Bei der Reaktion werden, etwa in der inzwischen von Haber und Zisch sowie von Frank dargelegten Weise, diese Molekülarten zum Leuchten erregt und dieses Leuchten wird um so intensiver sein, je höher die Konzentration der erregbaren Moleküle und je grösser die zur Erregung verfügbare Energie der Reaktion ist. Man versteht leicht, dass in völlig homogenen Systemen (Chlorpikrin, Benzoltriozonid) die Gesamtwirkung besser sein wird als bei Gasreaktionen, wo die Erregungsmöglichkeit ja auf die Eintrittsstelle des Gases lokal begrenzt bleibt. Immerhin sei betont, dass die Leuchtintensität der Wedekindreaktionen diejenige bei der Oxydation von z. B. Diphenylmagnesiumhaloid nicht sonderlich übertreffen dürfte.

Steigt die Reaktionsgeschwindigkeit allzusehr, so werden auch die erregungsfähigen Moleküle in der Umgebung so rasch weggenommen, dass eine Verminderung der Lumineszenz auftreten kann, wir wir sie gelegentlich beobachteten.

Die im vorstehenden entwickelte Auffassung der Chemilumineszenz wird weiter an der Erfahrung zu prüfen sein. Sollte sie sich dabei, wie wir glauben möchten, bewähren, so würde die „Chemilumineszenz" ihren Namen nur insofern mit Recht führen, als chemische Vorgänge die Energie zu ihrer Erregung liefern; man könnte ebenso die Elektrizität aus Daniellzellen als „Chemoelektrizität" bezeichnen.

Die Verbindungen (I.) und (II.) unterscheiden sich von den Diätheraten chemisch durch mangelnde koordinative Sättigung. Ihre Valenzfelder[2] können durch Anlagerung weiterer Moleküle in einen stabileren Zustand übergehen. Wenn die Ursache ihrer Erregbarkeit, wie anzunehmen ist, in dieser Eigentümlichkeit begründet ist — was wiederum an der Erfahrung geprüft werden kann und soll — so wäre

[1] Wie geringe Mengen übrigens zur Beobachtung einer Lumineszenz genügen, darüber siehe Harvey, loc. cit.

[2] Unter Valenzfeldern verstehen wir die elektrischen Felder der Oberflächenelektronen der Atome, die die Verknüpfung zum Molekülverband bewirken.

als eine wesentlichste Vorbedingung der Chemilumineszenz die Anwesenheit koordinativ, oder überhaupt ungesättigter Molekülarten in dem reagierenden System anzusehen.

Zusammenfassung.

1. Die Chemilumineszenz der Organomagnesiumverbindungen sowie ihrer Molekülverbindungen bei Reaktionen mit einer grösseren Reihe von Stoffen wird untersucht und näher beschrieben.

2. Die Wärmetönungen einer Anzahl lumineszierender und nicht lumineszierender derartiger Reaktionen werden untersucht, einige Messungen anderer Autoren bestätigt und weitere Beiträge zur Kalorimetrie der Grignardreaktionen erbracht.

3. Es zeigt sich, dass die Wärmetönung ebensowenig ein bestimmender Faktor für das Auftreten von Chemilumineszenz ist, wie die meisten bisher betrachteten, für die betreffenden Leuchtreaktionen selbst charakteristische Grössen.

4. Die Bedeutung der Bildung von Molekülverbindungen für unser Phänomen wird betont und eine Auffassung der Chemilumineszenz, die weiter geprüft werden soll, entwickelt.

Die Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Universität Zürich 1918 bis Beginn 1920 ausgeführt.

Groningen, Anorg. Chem. Labor. d. Ryks Univ., und Wädenswil.
Juni 1922.

Zur Theorie der Strahlungsumformungen.

I. Der allgemeine Mechanismus photochemischer Prozesse.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 22.)

§ 1. Die neue Entwicklung der Photochemie.

Die Photochemie ist der Teil der Chemie, bei dem die Quantentheorie am unmittelbarsten in chemische Probleme eingreifen kann. Aus diesem Grunde ist es zu verstehen, dass das Interesse an photochemischen Fragen in der jüngsten Zeit ein sehr reges ist. Der erste Schritt in dieser Richtung wurde durch die theoretische Formulierung des photochemischen Äquivalentgesetzes durch Einstein und der zweite durch die auf breiter Basis unternommenen Versuche E. Warburgs getan, das Gesetz experimentell zu prüfen.

Das Einsteinsche Gesetz sagt aus, dass für jeden photochemischen Elementarprozess ein Energiequant $h\nu$ aus der absorbierten Strahlung verbraucht wird. Wenn eine „ideale“ photochemische Reaktion vorliegt, wenn also durch die absorbierte monochromatische Strahlung nur ein photochemischer Vorgang, dagegen keinerlei andere Strahlungsumformung eintritt, ist die gesamte absorbierte Strahlungsenergie durch das Quantengesetz stöchiometrisch mit den in der elementaren photochemischen Reaktion verschwindenden und entstehenden Stoffen verknüpft. Diese Verknüpfung ist in einer für chemische Anwendungen besonders bequemen Form von E. Warburg[1]) ausgesprochen worden:

$$p = \frac{1}{h\nu} \text{ Moleküle/Erg.} = \frac{\lambda}{28370} \text{ Mole/cal. } (\lambda \text{ im } \mu). \qquad (1)$$

---

[1]) E. Warburg, Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 54 (1920).

Der Ausdruck gibt also direkt die Ausbeute einer photochemischen Reaktion in derselben einfachen Weise an wie das Faradaysche Gesetz in der Formulierung

$$p = \frac{1}{96540} \text{ Äquivalent/Coulomb} \tag{2}$$

die elektrochemische Äquivalentausbeute.

Die Formulierung des Einsteinschen Gesetzes gibt gleichzeitig die einzig sinngemässe theoretische Definition für eine photochemische Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\text{theor.}}$

$$v_{\text{theor.}} = \frac{\lambda}{28370} \frac{dE}{dt}. \tag{3}$$

Die Prüfung der Beziehung geschieht dann einfach auf dem Wege, dass die gemessene photochemische Reaktionsgeschwindigkeit v mit dem theoretischen Ausdruck (3) verglichen wird, für dessen Berechnung die pro Zeiteinheit absorbierte Energie $\frac{dE}{dt}$ bekannt sein muss.

Den Stoffumsatz pro absorbierte Kalorie nennt E. Warburg das „effektive photochemische Äquivalent" φ und den nach (1) berechneten das „indizierte photochemische Äquivalent" p. Der Bruch $\frac{\varphi}{p}$ ist das „Güteverhältnis" oder die „Quantenempfindlichkeit". Falls $\frac{\varphi}{p} = 1$ oder in der Nähe von 1 ist, kann man das Einsteinsche Gesetz als experimentell bestätigt betrachten. Der reziproke Wert von p bedeutet die Anzahl absorbierter Kalorien, welche nach dem Einsteinschen Gesetz erforderlich sind, um ein Grammmol eines lichtempfindlichen Stoffes photochemisch verschwinden zu lassen. Dieser Wert wird von E. Warburg als die „Äquivalentstrahlung" bezeichnet.

$$\frac{1}{p} = \frac{28370}{\lambda} \frac{\text{Cal.}}{\text{Mol}}. \tag{4}$$

Das Einsteinsche Gesetz hat die typische Eigenschaft eines jeden Äquivalentgesetzes, dass es keine charakteristischen Stoffeigenschaften mehr enthält. Diese sind ja durch den Begriff der stöchiometrischen Beziehungen ohne weiteres eliminiert. Es ist in seiner Form noch etwas unspezifischer wie das Faradaysche Gesetz durch seine Grundlage, dass bei dem photochemischen Elementarprozess immer nur ein Energiequant vernutzt wird, während in die elektrochemische Ausbeute auch die elektrochemische Valenz mit einer kleinen ganzen Zahl

eingeht und dadurch eine elektrochemische Stoffeigentümlichkeit hineinbringt. Aber diese Spezifität ist natürlich nur ganz äusserlich, denn alle einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Ionen haben bei der elektrolytischen Abscheidung immer dieselbe Ausbeute.

Ein Äquivalentgesetz ist durch seine Ableitung von selbst reduziert, und hierin liegt auch der Grund, warum weder die Konzentration der Reaktionsteilnehmer noch die Temperatur, noch die Lichtintensität in ihm enthalten sein können. Etwas ganz anderes ist es, wenn man die aus (1) entstandene theoretische Formel (3) für die Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet. In dieser wird der Umsatz mit der pro Zeiteinheit absorbierten Strahlungsenergie in Beziehung gesetzt.

Dieser Ausdruck ist in ganz hervorragendem Masse von den Stoffeigentümlichkeiten und von der wirkenden Lichtintensität abhängig, weil die pro Zeiteinheit absorbierte Strahlungsenergie proportional der Lichtintensität I (oder der pro Zeiteinheit auffallenden Strahlung), dem Bruchteil α der absorbierten Energie und der Oberfläche O des Reaktionsgefässes ist:

$$\frac{dE}{dt} = I \cdot \alpha \cdot O. \qquad (5)$$

Die Intensität I variiert mit der Wellenlänge entsprechend dem Emissionsspektrum der Lichtquelle und dem Absorptionsspektrum von Schichten, welche das Licht auf seinem Wege zum Untersuchungsgefäss zu passieren hat, der Faktor α entsprechend dem Absorptionsspektrum des gesamten reagierenden Systems, er ist also nach dem Beer-Lambertschen Gesetz von der durchstrahlten Schichtdicke, den Konzentrationen der verschiedenen Bestandteile und ausserdem nach einem noch unbekannten Gesetz von der Temperatur abhängig.

Durch Vergleich des theoretischen Ausdrucks (3) mit der wirklich gefundenen photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit v kann man natürlich das Einsteinsche Gesetz in derselben Weise prüfen, wie aus φ und p, und man gewinnt hier Anschluss an die älteren kinetischen photochemischen Experimentaluntersuchungen. Diese waren vorwiegend von dem Gesichtspunkt aus angestellt, die Geschwindigkeit einer Lichtreaktion in Abhängigkeit von der Lichtintensität, der Konzentration der verschiedenen Reaktionsteilnehmer und der Temperatur kennen zu lernen.

Diese rein reaktionskinetische Untersuchungsmethode kann den heutigen Ansprüchen an eine photochemische Untersuchung nicht mehr genügen, weil wir durch die Einsteinschen Überlegungen einen Weg gewonnen haben, mit dem wir zur Kenntnis des primären Elementar-

vorganges vordringen können, der ungleich wichtiger ist, als die Abhängigkeit der wirklich gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von den erwähnten mehr äusserlichen Faktoren. Es ist das grosse Verdienst Winthers[1] und Bodensteins[2] gewesen, aus dem sehr grossen photochemischen Versuchsmaterial der letzten Jahrzehnte für eine moderne Betrachtungsweise das gerettet zu haben, was zu retten war. Denn die bei der photochemischen Reaktion absorbierte Lichtenergie war von den früheren Bearbeitern fast niemals berücksichtigt worden. Es war aber möglich, aus den in einigen Fällen recht genauen Angaben über die verwendete Strahlungsquelle und die übrigen Bedingungen, unter denen die Belichtungen ausgeführt waren, wenigstens angenähert die fehlenden Messungen durch Schätzung zu ergänzen.

In der letzten Zeit wird von Plotnikow[3] häufig darauf hingewiesen, dass die im vorhergehenden skizzierte energetische Behandlung der photochemischen Reaktionen, welche in letzter Linie die Prüfung des Einsteinschen Gesetzes bezweckt, nicht geeignet sei unsere photochemischen Kenntnisse in ausreichender Weise zu bereichern, weil die spezifischen Stoffeigenschaften, das „Chemisch-Individuelle“ der Lichtreaktionen nicht darin enthalten sind. Plotnikow hält es für richtiger, nur die Beziehung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu den vom System absorbierten Lichtmengen zu prüfen. Wie im vorhergehenden gezeigt wurde, kann man auch durch Betrachtung der pro Zeiteinheit absorbierten Energiemengen nach (3) alle von Plotnikow vermissten Stoffeigenschaften in das Einsteinsche Gesetz hineinbringen.

Im Grunde werden wahrscheinlich auch heute noch alle photochemischen Reaktionen kinetisch ausgeführt, d. h. es wird irgendein seiner Zusammensetzung nach bekanntes lichtempfindliches System eine gewisse Zeit belichtet, und es ist gleichbedeutend, ob man aus den Beobachtungsdaten die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge berechnet und sie mit der pro Zeiteinheit absorbierten Energie in Beziehung bringt, oder ob man den integralen Umsatz mit der integralen Energieaufnahme des Gesamtsystems vergleicht. Wenn die Versuchsergebnisse und Bedingungen vollständig und richtig angegeben werden, kann ein jeder sie für seine Zwecke verwerten, ob er nun das Einsteinsche Gesetz damit prüfen will oder das Plotnikowsche „zweite

[1] Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 92 (1912).
[2] M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913).
[3] J. Plotnikow, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 134 (1922); Photogr. Korresp. **59**, 65 (1922).

photochemische Grundgesetz“ [1]). Beide sind allerdings verschieden, denn die Plotnikowsche Annahme entspricht formal dem Ausdruck (3), enthält aber nicht die Wellenlänge λ. Die Notwendigkeit des Eingehens der Frequenz in alle derartigen Quantenvorstellungen ist aber durch die täglich sich mehrenden Bestätigungen der Quantenhypothese auf allen Gebieten jetzt als sicherer Bestand der modernen Physik anzusehen, so dass es wohl nicht anzunehmen ist, dass sie in der Photochemie versagt.

§ 2. Die Gültigkeitsgrenzen des Einsteinschen Gesetzes.

Das Einsteinsche Gesetz ist seiner Form nach rein stöchiometrisch, d. h. es sagt nur etwas über die Anzahl der absorbierten Energiequanten in Beziehung zur umgesetzten Stoffmenge aus. Seiner Ableitung nach aber ist es ein thermodynamisches Gesetz. Denn Einstein hat es in seiner ursprünglichen Form [2]) unter Verwendung eines Hohlraumes, in dem sich ein Gasgleichgewicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit monochromatischer Strahlung befindet, entwickelt. Es darf also notwendig nicht im Widerspruch zu den thermodynamischen Bedingungen des zu untersuchenden Systems stehen.

Hierdurch erleidet die Allgemeingültigkeit der quantitativen Beziehung (1), nach der für alle lichtempfindlichen Reaktionen, falls sie dem Gesetz folgen, die Geschwindigkeit für eine bestimmte Wellenlänge unter allen Umständen die gleiche ist, eine wesentliche Einschränkung, denn der Vorgang muss auch energetisch möglich sein.

Die bekannte Unterscheidung der photochemischen Reaktionen in arbeitsspeichernde und arbeitsleistende [3]) ist, nachdem man jetzt durch das Einsteinsche Gesetz den primären Lichtvorgang kennen gelernt hat, nicht mehr vorteilhaft. Der primäre Vorgang findet immer unter Energieumwandlung statt, während die Energiebilanz des photochemischen Gesamtprozesses, der durch eine Reihe von Zwischenvorgängen läuft, eine ganz andere sein kann, die photochemisch nicht mehr von grosser Bedeutung ist.

---

[1]) Herr Plotnikow bezeichnet sein „II. Grundgesetz“ in der letzten Zeit gern als das „Grotthus-van 't Hoffsche Absorptionsgesetz“. Ich konnte an anderer Stelle [Photogr. Korresp. **59**, 93 (1922)] an Hand von Zitaten zeigen, dass weder Grotthus noch van 't Hoff jemals ein quantitatives photochemisches Gesetz der Plotnikowschen Form aufgestellt haben, und durch Versuche, dass es auch experimentell nicht zu bestätigen ist.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Physik (4) **17**, 132 (1905); **37**, 832 (1912).

[3]) Vgl. F. Weigert, Chemische Lichtwirkungen, S. 11 (1911).

Hieraus kann energetisch gefolgert werden, dass die absolute Grösse des Energiequants ausreichen muss, um das Molekül, in welchem die Absorption stattfindet, in einen so energetischen Zustand zu versetzen, um ihm einen Zerfall oder eine andere Reaktionsart zu ermöglichen. Dies führt dann ohne weiteres zu der Bedingung für die Möglichkeit einer photochemischen Reaktion:

$$Nh\nu > Q, \tag{6}$$

oder die zur Umwandlung eines Grammols notwendige, quantenmässig gerechnete Energie muss grösser sein, als der Energiezuwachs Q der primären Reaktion. Hieraus wird die qualitative Folgerung abgeleitet, dass die Strahlung um so wahrscheinlicher eine solche Energieübertragung bewirken kann, je höher ihre Frequenz ist. Diese Überlegung ergibt ohne weiteres die Deutung der altbekannten photochemischen Erfahrung, dass besonders die kurzwelligen Strahlen für chemische Umsetzungen geeignet sind, und sie hat wesentlich dazu beigetragen, die Brauchbarkeit des Einsteinschen Gesetzes in physikalisch-chemischen Kreisen qualitativ zu erweisen.

E. Warburg[1]) hat sich mit den Folgerungen aus dieser Frage beschäftigt und gezeigt, dass diese Beschränkung des Gesetzes bedeuten würde, dass gemäss der Formel (1) das indizierte photochemische Äquivalent p mit der Wellenlänge anwächst, dass aber bei der Wellenlänge, für welche

$$\frac{Nhc}{\lambda} = Nh\nu = Q$$

ist, die Reaktion scharf nach Null abfallen müsste.

Da aber niemals eine so scharfe Grenze des Einsetzens einer photochemischen Reaktion mit abnehmender Wellenlänge weder bei den früheren noch bei den neueren photochemischen Untersuchungen beobachtet worden ist, entschloss sich Warburg, eine vorläufige formale Modifikation des Einsteinschen Gesetzes vorzuschlagen, indem er die Formel (1) durch ein Glied $f(\lambda, P)$ ergänzte, welches den Bruchteil der von dem System absorbierten Energie enthält.

$$p = \frac{\lambda}{28370} f(\lambda, P). \tag{7}$$

Der erste Faktor des Gesamtausdrucks wird für sehr kleine Wellenlängen $= 0$, der zweite für sehr grosse, so dass in dem mittleren Wellenlängenintervall, bei dem die Messungen vorwiegend ausgeführt werden, ein Maximum zu erwarten ist. Wenn auch durch diese Modifikation der wahre Verlauf der photochemischen Reaktionen qualitativ

[1]) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1914, S. 884.

dargestellt ist, ist dafür der einfache und klare quantitative Inhalt des Gesetzes verwischt, so dass es in dieser Form nicht voll befriedigen kann.

Diese Überlegungen werfen gleichzeitig die Frage auf, was eigentlich — auch im idealen Fall, dass die scharfe Grenze wirklich vorhanden wäre — mit der überschüssigen Energie geschieht, wenn das aufgenommene Energiequant grösser ist, als die für den primären elementaren photochemischen Prozess erforderliche. Denn ein solcher Überschuss ist ausser an der scharfen Grenze in allen Fällen vorhanden. Hier werden nun von den verschiedenen Bearbeitern dieser Frage theoretische Vermutungen vorgeschlagen, welche in letzter Linie darauf herauskommen, den Überschuss in Wärme umzuwandeln.

Ganz allgemein lässt sich der Vorgang nach dem Vorschlag Einsteins so auffassen, dass ähnlich wie in einem Bohrschen Atom das lichtempfindliche Molekül um ein Energiequant reicher wird: es wird aktiviert und ist nun zu anderen Umsetzungen geeignet als vor der Quantierung[1]). Der nach dem Energieverlust in dem ersten Folgevorgang noch übrig bleibende Rest wird entweder als ultrarote kleinquantige Frequenz ausgestrahlt oder durch Stoss als Translationsenergie auf benachbarte Teilchen übertragen. Warburg vermutet sogar, um die gefundenen Abweichungen vom Einsteinschen Gesetz bei der Ammoniakzersetzung zu deuten, dass ein NH_3-Molekül auch kleine Energiequanten, welche nicht zur Spaltung in Atome ausreichen, eine Weile lang bei sich behalten kann, und sie erst dann in chemische Energie umsetzt, wenn es mit einem anderen zusammenstösst. Es ist dies ein spezieller Fall der Einsteinschen Vorstellung.

Alle diese Hypothesen können aber nicht als eine Lösung der interessierenden Frage aufgefasst werden. Wir kennen allerdings eine reversible quantenmässige Koppelung von elektromagnetischer Strahlungsenergie mit Elektronenbewegung, die ja auch als Ursache für die Entstehung der verschiedenen Zustände eines Bohrschen Atoms anzusehen ist. Dagegen ist eine direkte quantenmässige Verwandlungsmöglichkeit in chemische oder kinetische Translationsenergie der Atome und Moleküle bis jetzt noch in keinem Fall mit Sicherheit nachgewiesen worden[2]).

[1]) A. Einstein, Verh. d. d. Physik. Ges. **18**, 323 (1916); O. Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275 (1920) übertragen diese Vorstellung auf einige spezielle Probleme.

[2]) Vgl. dazu auch O. Klein und S. Rosseland, Zeitschr. f. Physik **4**, 46 (1921) und J. Franck, Zeitschr. f. Physik **9**, 259 (1922).

Wir haben also noch keine Ursache einen solchen direkten Übergang von einem Teil der Energie eines Moleküls, welches sich durch Strahlungsaufnahme in einem höheren Quantenzustand befindet, in kinetische Translationsenergie anzunehmen.

Diese Betrachtungen wären jedoch nur dann erforderlich, wenn das Einsteinsche Gesetz in der von Warburg diskutierten Form mit dem scharfen Abfall nach Rot wirklich bestätigt worden wäre. Dies ist jedoch in Wirklichkeit noch nicht der Fall gewesen, und bei den meisten photochemischen Vorgängen beobachtet man sehr beträchtliche Abweichungen von dem Gesetz.

Der wichtigste Grund, warum das Einsteinsche Gesetz in realen photochemischen Prozessen so selten zu bestätigen ist, ist nun die Tatsache, dass die Grundbedingungen, unter welchen das Gesetz abgeleitet ist, nicht erfüllt sind, da meistens ausser der photochemischen Strahlungsumformung auch Wärme, elektrische und Strahlungseffekte eintreten können. Dann muss der Ausnutzungsfaktor kleiner werden, und wir haben nur sehr unsichere Mittel, hier Korrektionsglieder experimentell zu bestimmen.

Die vorstehenden Überlegungen beschäftigten sich lediglich mit dem primären photochemischen Elementarprozess und es wurde gezeigt, dass von vornherein verschiedene Umstände eine Verschlechterung der photochemischen Ausbeute erwarten lassen.

In einer für jeden photochemischen Prozess ganz spezifischen Weise können nun ausserdem die zahlreichen Folgereaktionen wirken, welche zwischen dem Elementarvorgang und dem analytisch nachweisbaren Endzustand liegen. Hier können Rückverwandlungen eintreten, welche die Ausbeute verschlechtern, oder Katalysen, welche sie verbessern, jedoch in vielen Fällen das Resultat unsicher machen.

Alle diese Umstände wirken zusammen, um die Bestätigung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes zu einem experimentell sehr schwierigen photochemischen Problem zu gestalten, weil der primäre Elementarprozess nicht direkt zu beobachten ist. Beim Faradayschen Gesetz ist die Entladung des Ions gleichzeitig der elektrisch und chemisch nachweisbare Vorgang, wodurch die ungeheuer scharfe Bestätigung des Gesetzes ermöglicht ist. Bei anderen Erscheinungen, mit denen die Quantentheorie geprüft werden kann, den lichtelektrischen Prozessen und den Spektralserien auf Grund der Bohrschen Theorie, wird immer nur der Elementarprozess selbst energetisch und stöchiometrisch betrachtet. Hier ergibt sich eine exakte Möglichkeit zur Bestimmung der Planckschen Konstante h durch die maximale kinetische

Energie des Elektrons und durch die Beziehung der Energiedifferenz der verschiedenen Quantenzustände zur Frequenz. Bei der photochemischen Behandlung des Quantenproblems kommt immer bei den Versuchen die ganze thermodynamische Zustandsänderung des Systems in die Ergebnisse hinein, und die Bestätigung des Gesetzes ist nur unter bestimmten Grenzbedingungen zu erwarten. Denn es ist bekannt, dass ein einzelner Elementarprozess vom Standpunkt der chemischen Thermodynamik einen inneren Widerspruch enthält.

Es ist nun die Frage berechtigt, inwiefern eine experimentelle Bestimmung des Güteverhältnisses = 1 eine Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes bedeutet, da von vornherein soviel Störungen zu erwarten sind. Ein absolut strenger Beweis ist natürlich nicht möglich, denn der Einwand, dass z. B. die Warburgschen Messungen am Jodwasserstoff nur zufällig die richtigen Werte ergaben, kann niemals widerlegt werden. Aber dies sind ja nicht die einzigen Bestätigungen, und die photochemischen Ausbeuten so verschiedenartiger photochemischer Vorgänge, wie der Halogenwasserstoffzersetzung (Warburg), der Ozonbildung und -zersetzung (Warburg), der Bromaddition an Hexan (Nernst-Pusch), der Chlorsubstitution des Trichlorbrommethans (Nernst-Noddack) und der Silberbildung in den photographischen Auskopieremulsionen (Weigert), welche alle in derselben Grössenordnung sich ergaben, wie sie aus vollkommen anderen Messungen über die schwarze Strahlung, den lichtelektrischen Effekt und die Spektralserien zu berechnen waren, machen die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass das Einsteinsche Gesetz für den primären Elementarprozess als gültig angenommen werden muss. Hierzu kommen noch die zahlreichen Schätzungen von Winther und Bodenstein aus früheren Messungen, auf welche schon hingewiesen wurde.

Was kann man nun aus einer Bestätigung des Gesetzes für einen bestimmten photochemischen Prozess folgern? In erster Linie einen Aufschluss über den stöchiometrischen Verlauf des primären Elementarprozesses und damit über den ganzen Vorgang. Die Art, wie dies von Warburg durchgeführt wurde, ist vorbildlich. Wie aber von Warburg auch betont wurde, kann man aus der Ungültigkeit des Gesetzes zunächst noch keine bindenden Rückschlüsse ziehen.

Hier müssen nun sehr eingehende photochemische Messungen einsetzen, denn es ist trotzdem möglich auch aus der Ungültigkeit des Gesetzes neue Ergebnisse zu folgern, wenn man durch kontinuierliche Variation der Versuchsbedingungen

zeigen kann, welche Einflüsse das Güteverhältnis verschlechtern oder verbessern. Hierauf soll in den folgenden Abschnitten näher eingegangen werden.

Wenn man die Literatur der letzten Jahre durchmustert, kann man feststellen, dass die meisten Forscher das Quantengesetz als die natürlichste Grundlage aller photochemischen Vorstellungen annehmen. Man glaubt so allgemein an die Gültigkeit, die ja in anderen Gebieten der Physik exakt nachgewiesen ist, dass man sogar schon beginnt, es auf rein chemische Fragen zu übertragen, und auf die „Strahlungshypothese der chemischen Prozesse“ soll in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

Ernstliche Schwierigkeiten ergeben sich nur dann, wenn der photochemische Umsatz grösser ist, als dem Quantengesetz entspricht. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Annahme von Folgereaktionen, welche zwischen dem primären Lichtvorgang und dem analytisch nachweisbaren Endprodukt der photochemischen Reaktion sich abspielen können, diese Schwierigkeiten beheben können. Der experimentelle Beweis für die Existenz solcher photochemischer Nachwirkungen konnte in einem besonders extremen Fall, wo das Güteverhältnis den ungeheuer hohen Wert von 10^6 besitzt, erbracht werden[1]) (vgl. die folgende Mitteilung), so dass auch diese Bedenken gegen das Äquivalentgesetz hinfällig werden.

§ 3. Das Empfindlichkeitsspektrum.

Die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit einer photochemischen Reaktion von der Frequenz der erregenden Strahlung ist ihr Empfindlichkeitsspektrum. Für eine ideale Reaktion, die dem Einsteinschen Gesetz folgt, müssten sich aus der Formel (3) Werte ergeben, welche parallel mit der spektralen Verteilung der pro Zeiteinheit aus der Strahlung absorbierten Lichtenergie verlaufen, die aber für jede Wellenlänge noch mit λ zu multiplizieren ist. Die vorliegenden Messungen auf diesem Gebiet sind sehr spärlich.

Über einen grösseren Spektralbezirk liegen eigentlich nur die Messungen Lasareffs[2]) an Farbstoffkollodiumschichten und ältere Versuche an den biologisch wichtigen Farbstoffen Blattgrün und Sehpurpur vor, und diese zeigten einen annähernd parallelen Verlauf des Empfindlichkeits- und des Absorptionsspektrums. Nun liegt aber in dem verhältnismässig schmalen Bereich, über welchen sich die Absorptionsbanden der

[1]) F. Weigert und K. Kellermann, Berl. Akad. Ber., Sitzung vom 13. 7. 1922.
[2]) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **24**, 661 (1907).

von Lasareff untersuchten Farbstoffe erstrecken, ein Nachweis des für ideale Reaktionen charakteristischen Wellenlängenfaktors innerhalb der experimentellen Beobachtungsfehler. Denn die Wellenlängen, bei denen die Absorption auf beiden Seiten der Absorptionsbande noch einen merklichen Betrag hat, unterscheiden sich nur um wenige Prozent (z. B. beim Cyanin mit den Grenzen 620 $\mu\mu$ und 550 $\mu\mu$ nur um 16%), und proportional diesem Unterschied sind auch die Abweichungen im Sinne des Einsteinschen Gesetzes. Auf diese Tatsache hat kürzlich auch Vavilov[1]) hingewiesen, als er versuchte, die Fluoreszenzintensität fluoreszierender Farbstoffe vom Standpunkt des Einsteinschen Gesetzes zu prüfen. Ausserdem zeigten aber auch die Berechnungen Winthers[2]) und E. Warburgs[3]), dass diese Reaktionen nicht ideal sind.

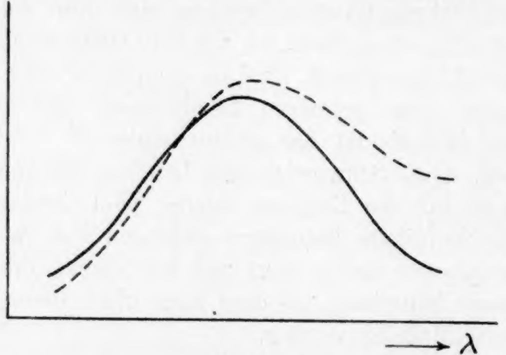


Fig. 1.

Wie aus der schematischen Fig. 1 hervorgeht, würde der ideale Verlauf einer Lichtreaktion (gestrichelte Kurve) an und für sich verlangen, dass sie auf der langwelligen Seite der Absorptionsbanden (ausgezogene Kurve) etwas günstigere Ausbeuten zeigt, als auf der kurzwelligen. In diesem Sinne verschob sich bei einer neuen Untersuchung[4]) nun auch das Empfindlichkeitsspektrum der Cyaninkollodiumschichten, wenn man zu immer heller gefärbten Systemen überging, und wenn man nur die allerersten Lichtwirkungen in Betracht zog, war das Absorptionsspektrum in dem Empfindlichkeitsspektrum überhaupt nicht mehr zu erkennen. Die Abweichungen lagen also in der Richtung des Wellenlängenfaktors, zeigten aber viel grössere Beträge, als sie für ideale Lichtreaktionen zu erwarten waren.

---

1) S. L. Vavilov (oder Wawilow), Phil. Mag. (6) **43**, 307 (1922).
2) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 98 (1912).
3) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. **1918**, S. 1232.
4) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **5**, 410 (1921).

Eine deutliche Verschiebung des Empfindlichkeitsspektrums zu Gunsten des langwelligen Spektralendes und der langwelligen Seite der Absorptionsbande ist nun eine Erscheinung, welche sich aus den in verschiedenen Spektralgebieten untersuchten Lichtreaktionen ziemlich häufig ergibt. Hierzu gehört unter anderem die von Luther und Forbes[1]) untersuchte Oxydation des Chinins durch Chromsäure im Licht. Die Ausbeute war im Violett günstiger als im Ultraviolett. Allgemein bekannt ist die Sensibilisierung photographischer Platten durch zugesetzte Farbstoffe. In diesem Falle ist das Empfindlichkeitsspektrum nach der langwelligen Seite der Absorptionsbande verschoben.

In demselben Sinne wie die Beobachtungen an den Cyaninkollodiumschichten, welche zeigen, dass sich das Empfindlichkeitsspektrum mit zunehmender Empfindlichkeit nach dem roten Ende verschiebt, wirkt auch in einigen Fällen die Temperatur. Dies konnte Padoa[2]) für den Temperaturkoeffizient der phototropen Kristalle und auch für die Chlorknallgasreaktion feststellen. In diesen Fällen wächst der Temperaturkoeffizient nach der langwelligen Seite des Spektrums besonders ausgesprochen.

Auf drei anderen Gebieten neben den uns hier zunächst am meisten interessierenden photochemischen finden wir nun eine ganz ähnliche Verschiebung des Empfindlichkeitsspektrums nach der langwelligen Seite des Spektrums: Es sind dies erstens die Farbenanpassungen der Photochloride und anderer gefärbter Systeme im natürlichen und polarisierten Licht[3]), deren Empfindlichkeitmaximum weit auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande liegt, zweitens die von Gudden und Pohl[4]) untersuchte lichtelektrische Leitfähigkeitserhöhung von gewissen kristallisierten und phosphoreszierenden Stoffen, und drittens die kürzlich von Suhrmann und Hallwachs[5]) genau studierte Zunahme der Lichtelektrizität mit der Gasbeladung, welche um so rapider ansteigt, je langwelliger die Strahlung ist. Diese drei Fälle mögen mit den erwähnten photochemischen zeigen, dass eine Zunahme der Wirkung des Lichtes mit Annäherung an das langwellige Spektralende, die früheren photochemischen Erfahrungen entschieden widerspricht, häufig und auf verschiedenen Gebieten vorkommen kann.

---

[1]) R. Luther und E. S. Forbes, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).
[2]) G. Padoa, R. Acc. d. Line **25**, 215 (1916).
[3]) F. Weigert, Literatur: Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 415 (1922).
[4]) B. Gudden und R. Pohl, Zusammenfassung, Physik. Zeitschr. **22**, 529 (1921).
[5]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43 (1922).

§ 4. Der lichtempfindliche Bestandteil des Systems.

Im vorigen Abschnitt wurde das Empfindlichkeitsspektrum mit dem Absorptionsspektrum des Systems verglichen. Dabei wurde stillschweigend die sicher nicht zutreffende Annahme gemacht, das wenigstens für die Absorption die photochemische Reaktion den idealen Bedingungen entspricht, dass also die Strahlung nur von dem eigentlichen lichtempfindlichen Bestandteil des Systems absorbiert wird. Falls dies nicht der Fall ist, können andere absorbierende Bestandteile als schädliche Lichtfilter wirken und dadurch die Ausbeute herabsetzen. Von Byk[1]) wurde darauf hingewiesen, dass von mehreren verschiedenen Absorptionsbanden desselben Stoffes nur einige lichtempfindlich sind.

Bei der theoretischen Behandlung einer photochemischen Reaktion ist nun die Entscheidung von besonderer Wichtigkeit, welches eigentlich der lichtempfindliche Bestandteil eines Systems oder der lichtempfindliche Teil eines Moleküls ist. Diese Frage ist, wie es scheint, in vollkommen klarer Weise schon vor elf Jahren von Winther[2]) beantwortet worden, indem er für eine Oxydationsreduktionsreaktion das Reduktionsmittel als den lichtempfindlichen Stoff bezeichnete und damit die tief eingewurzelte Annahme erschütterte, dass das meistens stark gefärbte, also offenbar das Licht stark absorbierende Oxydationsmittel lichtempfindlich ist. Gleichzeitig machte er darauf aufmerksam, dass die Wirksamkeit des Reduktionsmittels in dem Verlust eines Elektrons besteht, und beschrieb einen lichtempfindlichen Prozess in der Weise, dass zunächst aus dem Reduktionsmittel durch die Strahlung ein lichtelektrisches Elektron abgegeben wird, welches von einem Oxydationsmittel aufgenommen werden muss. Dadurch wird das erste oxydiert und das zweite reduziert.

Diese von Winther chemisch besonders klar formulierte Anschauung ist in den letzten Jahren von einer Reihe von Forschern in mehr oder weniger veränderter Form ausgesprochen worden. Ich möchte mich ihr ohne jede Einschränkung anschliessen, erlaube mir nur, die Terminologie etwas anders vorzuschlagen, indem der lichtempfindliche Stoff als der Elektronengeber bezeichnet werden möge, der sein Elektron an einen Elektronenfänger überträgt. Hierdurch ist man etwas freier und hat nicht nötig, bei der Analyse eines photochemischen Reaktionsmechanismus bestimmte chemisch bekannte Reduktions- und Oxydationsmittel heranzuziehen, die durch den licht-

[1]) A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 681 (1904).
[2]) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 229 (1911).

elektrischen Vorgang ein chemisch bekanntes Oxydations- und Reduktionsprodukt ergeben. Es werden dadurch einige chemische Härten vermieden, wenn Winther z. B. bei den Chlorreaktionen das Chlor als das Reduktionsmittel betrachtet, welches intermediär ein instabiles Oxydationsprodukt bilden soll.

§ 5. Das lichtempfindliche System.

Vor kurzer Zeit wurde in einer Mitteilung über die Absorption und Dispersion der Strahlung[1]) die Lichtabsorption im allgemeinen auf die gleichzeitige Gegenwart eines Elektronengebers und eines Elektronenfängers zurückgeführt, welche unter Umständen als heteropolare Teile desselben Moleküls auftreten können (vgl. Anm. am Schluss). Da nun die Vorbedingung einer lichtempfindlichen Reaktion immer die Absorption der Strahlung ist, gelten die früheren Ausführungen auch für die Lichtreaktionen. Während sie jedoch früher mehr vom Standpunkt der Phototropie diskutiert wurden, welche die Farbenanpassungen und die neuen Effekte der linear polarisierten Strahlung physikalisch zu deuten gestatten, sollen sie im folgenden auf photochemische Vorgänge übertragen werden, weil es scheint, als ob ihre konsequente Durchführung einige der in den ersten Abschnitten betonten Schwierigkeiten behebt.

Die in früheren Mitteilungen beschriebenen Wirkungen der einfarbigen und linear polarisierten Strahlen konnten in einheitlicher Weise gedeutet werden, wenn man die folgenden Annahmen macht, die im Einklang mit bekannten lichtelektrischen Erfahrungen stehen. Beim Auftreffen von Strahlung einer bestimmten Frequenz ν und einer bestimmten Polarisationsrichtung wird sofort ein Elektron mit einer kinetischen Energie $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu$ aus einem geeigneten elektronengebenden Teilchen in einer Richtung emittiert, welche durch die Polarisationsrichtung gegeben ist[2]). Falls die Frequenz unterhalb der Ionisierungsfrequenz liegt, kehrt das Elektron auf seiner Flugbahn zu seinem Muttermolekül zurück, wenn es nicht in seinem entferntesten Punkt Gelegenheit hat, sich an einen elektronenfangenden Teil desselben oder eines benachbarten Moleküls anzuheften. Das System ist dann räumlich um ein Energiequant $h\nu$ reicher; den ihm aber in Wirklichkeit noch fehlenden Energiebetrag nimmt es allmählich aus der Strahlung durch einen uns vorläufig noch unbekannten Vorgang auf.

---

[1]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 414 (1922).

[2]) Sie fällt nicht notwendig mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors zusammen!

Erst dann ist der quantenhaft verlaufende Primärvorgang abgeschlossen.

Je näher ein Elektronenfänger einem Elektronengeber steht, um so geringer ist die kinetische Energie, welche das Elektron aus der Strahlung aufzunehmen hat, um die Verbindung zwischen beiden herzustellen, um so langwelliger ist also die Strahlung, auf welche gerade dieses System anspricht. Die vektorielle Orientierung beider Bestandteile des absorbierenden Elementarsystems ist massgebend für die Polarisationsrichtung der Strahlung, in welcher maximale Absorption stattfindet. Ausser in einem Bohrschen Atom und ähnlichen einkernigen absorbierenden Systemen, bei denen die äusseren Quantenbahnen gewissermassen den Elektronenfang übernehmen, beruht nach diesen Anschauungen jeder Absorptionsakt auf der gleichzeitigen Mitwirkung zweier selbständiger Moleküle oder Molekülteile, deren gegenseitige räumliche Orientierung für die absorbierte Frequenz massgebend ist.

Streng genommen kann man daher nicht von einem bestimmten absorbierenden oder lichtempfindlichen Stoff sprechen, sondern nur von einem absorbierenden System; da aber in erster Linie die Natur des Elektronengebers massgebend für die mit der Absorption in Beziehung stehenden Vorgänge der Elektronenemission ist, erscheint es sinngemäss, ihn als den lichtempfindlichen Bestandteil zu betrachten, wie dies im vorigen Abschnitt vorgeschlagen wurde.

Die in der früheren Mitteilung ausführlich diskutierten Annahmen ergaben folgende Beziehungen zwischen der gegenseitigen Orientierung der Elektronengeber und -fänger und den Absorptionseigenschaften des ganzen Systems:

Bei konstanter Dichte der Geber und Verminderung der Konzentration der Elektronenfänger verschiebt sich die Absorption nach dem kurzwelligen Spektralgebiet, im entgegengesetzten Fall nach Rot.

Bei konstanter Menge der Elektronenfänger und Zunahme der -geber verschiebt sich die Absorption nach Violett, im umgekehrten Fall nach Rot.

Bei gleichzeitiger Dichtevergrösserung der Geber und Fänger erhöht sich die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten besonders naher Abstände schneller als für die weiteren. Das Absorptionsspektrum verschiebt sich also nach Rot und bei gleichzeitiger Dichteverminderung nach Violett.

Temperaturerhöhung wirkt in demselben Sinne, wie Dichtevergrösserung, verschiebt also nach Rot, Temperaturerniedrigung nach Violett.

Aus diesen Definitionen folgt natürlich ohne weiteres, dass das Beersche Gesetz, welches ein konstantes Extinktionsspektrum bei allen Konzentrationen verlangt, niemals streng gültig sein kann. Dass dies in der Tat auch nicht der Fall ist, wurde in der früheren Mitteilung gezeigt. Andererseits ergeben sich aus örtlichen oder vektoriellen Inhomogenitäten der relativen Mengenverhältnisse der Elektronengeber und -fänger zahlreiche Farbenerscheinungen disperser Systeme und der Dichroismus von Systemen mit einer bevorzugten Richtung.

Ganz allgemein ist also die Absorption eines Systems für eine bestimmte Frequenz und Schwingungsrichtung der Strahlung proportional der Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronengeber und -fänger gerade in der geeigneten Orientierung auftreten. Wenn wir nur diese Wahrscheinlichkeit W_λ und nicht die Gesamtkonzentration c in den bekannten Ausdruck für das Beersche Gesetz einsetzen:

$$\log \frac{I_0}{I} = k W_\lambda d \tag{8}$$

ist es natürlich streng gültig!

§ 6. Der Mechanismus photochemischer Vorgänge.

Durch die im Vorstehenden eingeführten Anschauungen, welche es ermöglichen, das Absorptionsspektrum von einer neuen Seite theoretisch zu betrachten, lassen sich ohne weiteres die Wintherschen Anschauungen in Verbindung mit den von anderen Forschern wie Stark, Bodenstein u. A. vorgeschlagenen spezielleren Überlegungen auf eine äusserst grosse Anzahl photochemischer Probleme übertragen. Wie dies in wenigen speziellen Fällen durchzuführen ist, wurde schon in der früheren Mitteilung an den Farbstoffkollodiumschichten und der Lichtempfindlichkeit der Auskopieremulsionen diskutiert.

Wenn nämlich der Elektronenfänger sein Elektron nach einer gewissen Verweilzeit wieder abgibt, kann dieses wieder in sein Mutteratom zurückfallen. Während dieser Verweilzeit können aber beide Teile ihren Platz verändert haben und die kinetische Energie, mit welcher dieses Zurückfallen stattfindet, die Frequenz ν, welche dabei also emittiert wird, ist unbestimmt. Wir haben einen Übergang von monochromatischer in ungeordnete Strahlung, also eine Strahlungsumformung in Wärme.

Während der Verweilzeit kann aber das aus dem Elektronengeber entstandene positive Molekülion und auch das aus dem Fänger gebildete negative Molekülion weiter zerfallen in Richtungen, wie sie

schon von Bodenstein bei der Diskussion seiner primären Lichtreaktionen diskutiert worden sind[1]). Sie können auch als Ionen selbst in Reaktion treten oder andere Vorgänge katalysieren. In jedem Fall liegt hier ein chemischer Elementarprozess vor, der durch die Strahlung verursacht wurde.

In dem Beispiel der lichtempfindlichen Silberverbindungen lernten wir einen besonders einfachen Fall kennen[2]), bei dem die Zersetzung der organischen Silbersalze unter Abscheidung von metallischem Silber durch das Einsteinsche Gesetz stöchiometrisch mit der Anzahl von Energiequanten verknüpft war, welche von Silberatomen absorbiert wurden. Da in diesem Fall durch die Absorption im Silber neues Silber gebildet wurde, ist es vollkommen sicher, dass die Energie hierzu auf ein anderes Molekül, welches zur Silberproduktion geeignet war, übertragen werden musste. Da ausserdem das System fest und nicht gasförmig war, ist überhaupt keine andere Energieübertragung ausser durch Vermittlung von Elektronen denkbar. In diesen Versuchen liegt also eine starke Stütze für die neueren Auffassungen.

Aber der Fall hat noch eine weitere Bedeutung durch die Beobachtung, dass das Güteverhältnis des Einsteinschen Gesetzes nur im Beginn der Belichtung in der Nähe von 1 herauskommt, dann aber mit fortschreitender Belichtung immer niedrigere Werte ergibt. Weiter aber wissen wir auch, dass nicht alle Bestandteile des ursprünglichen Systems die sekundäre Silberabscheidung veranlassen können. Wenn man die organischen und anderen leicht löslichen Silbersalze durch Auswaschen aus der Schicht entfernt, so dass nur noch das Chlorsilber in ihr zurückbleibt, hört die neue Silberbildung im Licht auf, es findet aber trotzdem sehr merkliche Lichtabsorption statt, welche sogar zu ausgesprochenen Farbtonänderungen und im polarisierten Licht zu dichroitischen Effekten führt. Diese beweisen durch ihre jahrelange Lebensdauer, dass keine merklichen ungeordneten Verschiebungen in dem festen System eintreten. Es bleiben also die einzelnen Bestandteile des Systems an dem Ort, wo sie von Anfang an sich befanden. Wenn wir nun die aus den Versuchen folgende Tatsache übernehmen, dass nur einige als Elektronenfänger wirkende Bestandteile des Systems — die auswaschbaren — für einen sekundären chemischen Zerfall geeignet sind, andere — das Chlorsilber — dagegen ihr Elektron ohne weitere chemische Veränderung wieder verlieren, ist es selbstverständlich, dass die ersten, welche ja durch die Belich-

[1]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 329 (1913).

[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 427 (1922) (siehe dort die Literatur).

tung automatisch ausfallen, immer weniger für die Lichtabsorption in Betracht kommen; der Hauptteil der Energie wird durch die unveränderlichen Elektronenfänger thermisch oder phototrop vernutzt und das Güteverhältnis muss sinken.

Wir sehen an diesem Beispiel die ungeheuere optische Variabilität eines sehr einfachen Stoffes, des Silberatoms: Falls es allein in einem System vorhanden ist, absorbiert es im Bohrschen Sinne nach quantitativen Gesetzen, welche durch die Stabilität seines Kern-Elektronensystems gegeben sind. Durch den Starkeffekt der Felder benachbarter Silberatome können die Absorptionslinien verbreitert werden. Der Übergang eines Elektrons von einem Silberatom auf ein benachbartes Teilchen tritt jedoch erst ausgesprochen ein, wenn typische Elektronenfänger zugegen sind. Es lagert sich über das Silberspektrum ein kontinuierlicher Grund, welcher sich mit zunehmender Dichte der Fänger immer weiter nach Rot ausdehnt. Von der Natur der Fänger ist es abhängig, welche Folgen die Elektronenübergänge haben. Wenn sie auch als negative Molekülionen stabil sind, findet nur Erwärmung statt, wenn das elektronenfangende Molekül aber zerfällt, tritt ein photochemischer Prozess ein, dessen Wahrscheinlichkeit im Laufe der Bestrahlung immer geringer wird.

Dieser Abfall der Lichtempfindlichkeit mit der Erregungsdauer ist in festen Schichten sehr rapide, weil die Verarmung an den günstig orientierten aktiven Komplexen sehr schnell geschieht. Hierin liegt die Begründung für die Abnahme der Geschwindigkeit aller photochemischen Reaktionen in festen Systemen mit der Zeit trotz starker Absorption, die sich am bekanntesten in der photographischen Schwärzungskurve äussert. In gasförmigen und flüssigen Systemen kann der Abfall nicht so rapide sein, da durch die leichte Beweglichkeit die Neubildung der für eine bestimmte Frequenz günstigen Orientierung immer wieder ermöglicht wird. In diesem Fall kann auch der Vorgang praktisch bis zur vollkommenen Erschöpfung im Lichte stattfinden, was in den bisher betrachteten festen Systemen nicht möglich ist.

In festen Schichten kann aber ein neuer Faktor mitsprechen, der bei den Farbstoffkollodiumschichten auch experimentell untersucht worden ist. Es ist dies der Einfluss eines gasförmigen Elektronenfängers, wie es der Sauerstoff ist. Bei Überschuss von Sauerstoff kann er immer wieder in die günstige Orientierung zum Farbstoffmolekül gelangen, so dass auf diese Weise auch der vollständige Ablauf der Lichtreaktion ermöglicht wird. Aber ein so leicht bewegliches Gasmolekül kann auch

während der Verweilzeit eines Elektrons an einem stabilen Elektronenfänger diesem das Elektron abnehmen und es auf einen anderen leicht zerfallenden übertragen. Dass ein solcher Fall häufig eintritt, lehrt die allbekannte wesentliche Mitwirkung des Sauerstoffs bei vielen photochemischen Reaktionen.

Die hier in kurzen Zügen entwickelten Vorstellungen zeigen nun aber, dass die Quantenvorstellungen in photochemische Reaktionen auf eine ganz andere Weise eingehen können, als dies bisher meistens angenommen wurde. Es findet nicht eigentlich die Vergrösserung des Energieinhaltes eines einzelnen Moleküls um ein Energiequant $h\nu$ statt, eine Vorstellung, deren energetische Schwierigkeiten im § 2 diskutiert wurden, sondern das Energiequant wird nur dazu verwendet, den Abstand zwischen dem Elektronengeber und -fänger durch ein Elektron zu überbrücken. Die Zustandsveränderung des Elektronengebers oder des Elektronenfängers beim Übergang in ein positives oder ein negatives Molekülion oder des Einzelmoleküls nach der Elektronenverlagerung ist in allen Fällen dieselbe. Falls sie energetisch ausreicht, um einen Zerfall oder eine andere Reaktion zu ermöglichen, kann diese stattfinden. Ob diese sekundäre chemische Reaktion bis zu einem merklichen Betrag abläuft, hängt thermodynamisch nur von dem Zustand des Gesamtsystems ab.

Das Energiequant hat nur die Aufgabe, die Moleküle oder die Teile des Einzelmoleküls in einen chemisch aktiven Zustand zu versetzen. Mit welcher Frequenz die Strahlung das erreicht, hängt lediglich mit der räumlichen Orientierung der Elektronengeber und -fänger zusammen. Es ist daher von vornherein nicht zu erwarten, dass das Energiequant gerade die richtige Grösse hat, um einen chemisch denkbaren Primärvorgang zu veranlassen. Die Schwierigkeiten, welche von diesem Gesichtspunkt die photochemischen Chlorreaktionen bieten, die bei längeren Wellenlängen, also kleineren „Äquivalentstrahlungen" (S. 417) stattfinden, als für die Zersetzung eines Chlormoleküls in zwei Chloratome notwendig sind, sind bekannt. Sie sollen in der folgenden Mitteilung ausführlicher behandelt werden.

Hier hilft man sich in neuerer Zeit mit der Annahme, dass ein Molekül sich schon durch den verschiedenen Betrag seiner kinetischen Translationsenergie energetisch über den Durchschnittsbetrag erhebt, so dass es nur einer geringeren Energiezufuhr aus der Strahlung bedarf, um in den für den Zerfall notwendigen energiereicheren Zustand überzugehen. Im Sinne der hier vorgeschlagenen neuen Auffassung

kann man die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Abstandes zwischen Elektronengeber und -fänger mit den elementaren Abweichungen vom mittleren Energiezustand des Systems identifizieren. Diese Schwankungen treten aber nur während des Eintretens von Strahlung in das System in Wirksamkeit und sind in ihrem quantitativen Betrag abhängig von der Natur der Elektronengeber und -fänger.

Von diesem Standpunkt aus hat jetzt das Eintreten photochemischer Reaktionen bei so langen Wellen oder so niedrigen Frequenzen, wie sie tatsächlich häufig beobachtet werden, und die vom Standpunkt des Einsteinschen Gesetzes Schwierigkeiten begegnen, nichts merkwürdiges mehr. Es werden immer, wenn auch äusserst selten, sehr nahe befindliche Konstellationen eines Elektronenfängers und eines -gebers vorkommen, welche durch eine sehr niedrige Frequenz überbrückt werden können, die also gewissermassen schon von Haus aus einen hohen Energieinhalt hatten.

Unsere Beobachtungen über die spektrale Verschiebung der Lichtempfindlichkeit photochemischer Prozesse bei bestimmten Veränderungen des Systems, welche für die Absorption auf S. 430 zusammengefasst wurden, sind jetzt ohne weiteres verständlich. Aber weiter folgt aus der statistischen Tatsache, dass die weiten Konstellationen meistens erheblich wahrscheinlicher sind als die engen, dass die Lichtempfindlichkeit mit zunehmender Frequenz wächst. Die Veränderung der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei möglichst milden kontinuierlichen Veränderungen des Systems, welche wir besonders in der Temperatur vor uns haben, muss aber bei Erwärmung die langen Wellen stärker beeinflussen wie die kurzen, eine Erscheinung, die in der Tat aufgefunden wurde. Hier ist aber noch sehr viel neues Material beizubringen.

Ebenso folgt aber auch aus den ganzen letzten Diskussionen, dass eine Kombination eines Elektronengebers mit einem aktiven Elektronenfänger um so schneller verarmen wird, je weniger wahrscheinlich sie ist. Da man nun zum analytischen Nachweis immer einen merklichen Umsatz braucht, ist man bei den langen Wellen früher in dem erschöpften Gebiet als in den kurzen. Mit dieser Vorstellung steht die Schwierigkeit gerade für die langen Wellen das Einsteinsche Gesetz quantitativ zu bestätigen, im Einklang, und die Modifikation desselben durch E. Warburg wird dadurch verständlich.

Wie in einigen Fällen die vorstehenden Überlegungen mit speziellen photochemischen und rein chemischen Erfahrungen in Übereinstimmung stehen, soll in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden.

§ 7. Zusammenfassung.

Bei der bisher gebräuchlichen Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes wird meist angenommen, dass die Strahlungsabsorption ähnlich wie in einem Bohrschen Atom quantenmässig in einzelnen Molekülen stattfindet, deren Energieinhalt sich vergrössert. Der Übergang eines Elektrons in eine höhere Quantenbahn wird als die eigentliche photochemische Vorstufe aufgefasst, welche dann zu merklich nachweisbaren chemischen Veränderungen des Systems führen kann. Es wird auf einige Schwierigkeiten hingewiesen, welche von diesem Standpunkt aus die photochemischen Strahlungsumformungen bieten. Um sie zu beheben, wird die in einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung begründete Auffassung über die Strahlungsabsorption allgemein auf photochemische Erscheinungen übertragen. Danach ist nicht ein einzelnes Molekül, sondern ein zusammengehöriges System von zwei Molekülen oder Molekularteilen, deren Abstand durch ein Elektron in einen lichtelektrischen Effekt überbrückt werden kann, am Absorptionsakt beteiligt.

Damit ein aus getrennten Elektronengebern und Fängern bestehendes absorbierendes System auch photochemisch empfindlich ist, dürfen, ähnlich wie in der Theorie von Bodenstein, die in dem inneren lichtelektrischen Effekt entstandenen positiven oder negativen Molekülionen nicht vollkommen stabil sein, sondern es muss die Möglichkeit eines nachträglichen Zerfalls oder einer anderen Reaktion vorliegen.

Da für die Bildung der Molekülionen sowohl ein Elektronengeber als auch ein Fänger erforderlich ist, kann man streng nicht von einem lichtempfindlichen Stoff, sondern nur von einem lichtempfindlichen System sprechen. Die Tatsache aber, dass die Abspaltung des Elektrons der primäre Prozess ist, rechtfertigt die besondere Bedeutung des Elektronengebers bei photochemischen Reaktionen. Diese Auffassung schliesst sich der von Winther vorgeschlagenen an, dass bei den photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen das Reduktionsmittel der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil ist.

Die räumliche Verteilung der Elektronengeber und -fänger steht nach den früher mitgeteilten Prinzipien in Beziehung zum Absorptionsspektrum und daher auch zu dem Empfindlichkeitsspektrum der Lichtreaktion. Auf die Bedeutung der Empfindlichkeitsspektren und ihrer Veränderung durch verschiedene Einflüsse, die bisher nur in sehr wenig Fällen experimentell untersucht sind, wird hingewiesen.

Die primäre Veränderung eines lichtempfindlichen Systems — die Entstehung positiver und negativer Molekülionen oder die Elektronen-

verlagerung in einem Einzelmolekül — ist qualitativ für alle Spektralgebiete, in denen der Vorgang überhaupt stattfindet, dieselbe. Sie wird je nach der räumlichen Entfernung der Elektronengeber und -fänger durch verschieden grosse Energiequanten *hν* bewirkt. Je näher die beiden Bestandteile beieinander stehen, um so kleinere Quanten sind hierfür erforderlich, und sie können selbst unterhalb der Energie bleiben, welche aus der Wärmetönung des primären Vorganges für den Elementarprozess berechnet wird.

Diese Vorstellung bietet gewisse Vorteile vor der bisher gebräuchlichen, welche verlangte, dass ein einzelnes Molekül in den verschiedenen Gebieten einer breiten Absorptionsbande verschieden grosse Energiebeträge im Bohrschen Sinne quantenhaft aufnimmt, während der eigentliche chemische Folgevorgang immer derselbe ist. Diese Auffassung hatte dazu geführt, eine Teilung der aufgenommenen Energie in einen chemischen und thermischen Teil anzunehmen.

Nach der neuen „dualistischen" Vorstellung für den eigentlichen Absorptionsakt absorbiert jede Elektronengeber- und -fängerkonstellation nur das Quant, auf welches sie abgestimmt ist, so dass eine Teilung der Energiequanten, welche mit den Grundvorstellungen der Quantentheorie im Widerspruch steht, nicht erforderlich ist.

Ob das von dem Elektronengeber aufgenommene Energiequant chemisch oder thermisch vernutzt wird, hängt im wesentlichen davon ab, ob der Elektronenfänger sich nach seinem Übergang in das negative Molekülion weiter verändern kann oder stabil ist. Da wohl in allen Fällen von Anfang an beide Arten von Fängern vorhanden sind, und da die veränderlichen naturgemäss schnell verarmen, so verschlechtert sich die Ausbeute einer photochemischen Reaktion mit der Bestrahlungsdauer, eine regelmässige Erscheinung, die besonders in festen Systemen sehr ausgesprochen und bekannt ist.

Anmerkung bei der Korrektur. Als heteropolare Teile eines Moleküls sind nach der hier vertretenen Auffassung z. B. auch das Bromion und Wasserstoffion im gasförmigen Bromwasserstoff aufzufassen. Der primäre Vorgang besteht in einer Elektronenverlagerung vom Br' zum H^+, und das Elektron geht in einen fremden Kernverband über. Es ist prinzipiell gleichgültig, ob die elektronengebenden und -fangenden Atome in demselben chemischen Molekül enthalten sind oder nicht.

Über die Dissoziation von H_2S, Na_2S und $NaHS$ in wässeriger Lösung.

Von

Karl Jellinek und Johannes Czerwinski.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 22.)

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, auf Grund eines umfangreicheren Beobachtungsmaterials zur Klärung der Dissoziationsverhältnisse von H_2S, Na_2S und $NaHS$ in wässeriger Lösung beizutragen.

Die Kenntnis der Konstanten beider Dissoziationsstufen des Schwefelwasserstoffs ist, abgesehen von ihrer Bedeutung für die allgemeine Chemie, insbesondere für die analytische Chemie von Wichtigkeit, da aus diesen Grössen die Konzentration der Schwefelionen in den zur Ausfällung von Sulfiden gebräuchlichen Lösungen von H_2S bzw. Na_2S oder $(NH_4)_2S$ berechnet werden kann.

Für die erste Dissoziationskonstante hat F. Auerbach[1]) aus Leitfähigkeitsdaten von Schwefelwasserstoffwasser bei 18° den Wert $0{\cdot}91 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Für die zweite Stufe gibt J. Knox[2]) als wahrscheinliche Konstante für 18° $1{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$ an. Jedoch beruht diese letzte sowie die sonstigen in der Literatur verstreuten Angaben mehr oder weniger auf vereinzelten gelegentlichen Beobachtungen oder gar Schätzungen, während in dieser Arbeit Gefrierpunktserniedrigungen, Leitfähigkeiten und elektromotorische Kräfte in Lösungen von Na_2S und $NaHS$ gemessen und zur Lösung der Aufgabe herangezogen sind.

---

[1]) F. Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

[2]) J. Knox, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 477 (1906).

Experimenteller Teil.

Die zu den Messungen verwendeten Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass zunächst kohlensäurefreie $NaOH$ von etwa 8facher Normalität mit H_2S gesättigt und der Überschuss von gelöstem H_2S durch Einleiten von H_2 aus der Lösung verdrängt wurde. Die $NaOH$ war nach dem Küsterschen Verfahren[1]) durch Zerfliessenlassen von metallischem Natrium im Nickeldrahtnetz über Wasser hergestellt und durch Titration mit HCl und Methylorange bzw. Phenolphtalein in der Kälte auf ihren CO_2-Gehalt analysiert worden; die entsprechenden Titrationen unter Verwendung CO_2-freien Wassers wichen um weniger als $^1/_5$ % voneinander ab, so dass Karbonat nicht vorhanden war. Da bei der Sättigung der $NaOH$ mit H_2S das Volumen erheblich zunimmt, wurde eine solche Menge $NaOH$ in Arbeit genommen, dass nach dem Einleiten von H_2S durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen eine Lösung von genau bekannter Konzentration an $NaHS$ entstand. Für die Herstellung der Na_2S-Lösungen wurde die erforderliche $NaOH$ vor der Sättigung mit H_2S in zwei gleiche Teile geteilt, von denen der eine in der angegebenen Weise zur Bereitung von $NaHS$ verwendet wurde; durch Zusetzen des zweiten Teiles vor dem endgültigen Verdünnen wurde daraus das sekundäre Sulfid Na_2S erhalten.

Der Aufnahme von CO_2 aus der Umgebung, sowie der Oxydation des Sulfids durch Luftsauerstoff wurde dadurch vorgebeugt, dass alle zum Umfüllen und Verdünnen benutzten Gefässe unmittelbar vor dem Gebrauch mit H_2 gefüllt wurden, und auch während der Versuche selbst H_2 in oder über die Lösung geleitet wurde. Zur Bestimmung der Konzentration wurden die fertigen Lösungen passend verdünnt, und hierin die vorhandene $NaOH$ durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. HCl unter Verwendung von Methylorange als Indikator, der vorhandene Schwefel mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung nach der Gleichung:

$$Na_2S + 2HCl + J_2 = 2NaCl + 2HJ + S$$

bzw.

$$NaHS + HCl + J_2 = NaCl + 2HJ + S$$

und Rücktitration des überschüssigen Jods mit Thiosulfat massanalytisch festgestellt.

Gefrierpunktserniedrigungen.

Zur Ausführung der Gefriermessungen diente ein gewöhnlicher Gefrierapparat mit einem in hundertstel Grad eingeteilten Beckmann-

[1]) F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 54 (1905).

thermometer, wobei durch Benutzung einer Lupe die sichere Schätzung der tausendstel Grad erleichtert wurde. Die beobachtete Unterkühlung wurde zur Berechnung der erfolgten Eisausscheidung benutzt, und hieraus die dadurch bedingte Konzentrationsänderung der Lösung zur Korrektion der direkt beobachteten Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Die beobachtete Unterkühlung multipliziert mit dem Gewicht der Lösung plus Wasserwert des Thermometers gibt die frei gewordene Erstarrungswärme des Eises in Kalorien an. Die Division dieser Zahl durch 80 liefert die ausgeschiedene Eismenge in Gramm. Diese, bezogen auf die ursprüngliche Gesamtmenge der Lösung ergibt die pro-

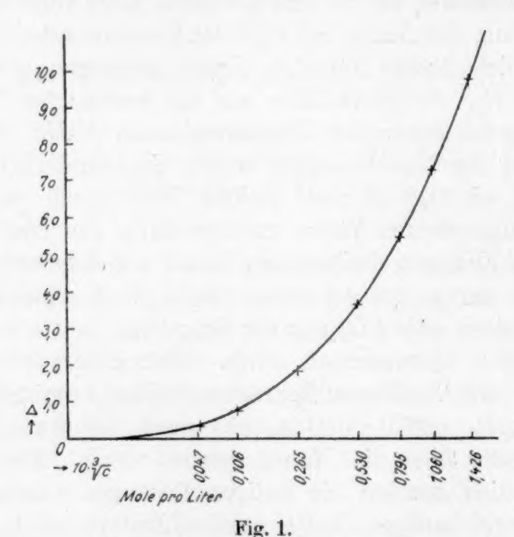


Fig. 1.
Gefrierpunktserniedrigungen von Na_2S.

zentische Änderung der Konzentration, somit auch die prozentische Korrektion der Gefrierpunktserniedrigung. Diese ist von der direkt beobachteten abzuziehen, da ohne die Eisausscheidung die Konzentration der Lösung, damit auch die Erniedrigung geringer gewesen wäre. Für die Messungen wurden 25 ccm Lösung benutzt, als gesamte Wärmekapazität wurde 30 angenommen, woraus sich die Korrektion zu $1\frac{1}{2}\%$ pro Grad Unterkühlung berechnet. Die Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in der Fig. 1 durch eine graphische Darstellung veranschaulicht, wobei als Abszissen die dritten Wurzeln aus den Konzentrationen, als Ordinaten die um die Eisausscheidung korrigierten Gefrierpunktserniedrigungen aufgetragen sind.

Tabelle 1.

Gefrierpunktsmessungen an Na_2S.

Konzentration c Mole pro Liter	Beobachtete Gefrier-temperatur	Unterkühlung	Korrektion	Erniedrigung Δ
1·426	— 10·044	1·60	0·259	9·785
1·060	— 7·503	1·92	0·220	7·283
0·795	— 5·655	2·18	0·185	5·470
0·530	— 3·796	1·85	0·107	3·689
0·265	— 1·861	—	—	1·861
0·106	— 0·767	1·01	0·012	0·755
0·047	— 0·338	2·05	0·010	0·328

Leitfähigkeiten.

Die Messung der Leitfähigkeiten wurde in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Induktorium, Walzenbrücke und Telephon vorgenommen. Die Walzenbrücke in der von Kohlrausch angegebenen Form, sowie die verwendeten Präzisionsstöpselwiderstände stammten aus den Werkstätten der Firma Hartmann und Braun. Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein H-förmiges Gefäss von etwa 100 ccm Inhalt mit platinierten Pt-Elektroden, dessen Widerstandskapazität durch Eichung mit einer $^1/_{10}$ norm. KCl Lösung bestimmt und mit gesättigter $CaSO_4$-Lösung geprüft wurde. Die beiden Messungen ergaben eine Widerstandskapazität von 2·855 bzw. 2·852.

Tabelle 2.

Leitfähigkeitsmessungen von $NaHS$.

Mole pro Liter 1000 η	$\varkappa \cdot 10^4$ rezipr. Ohm			$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$		
	0°	18°	25°	0°	18°	25°
2·186	763·8	1203	1403	35·0	55·5	64·3
1·910	704·5	1102	1281	36·6	57·6	66·6
1·637	625·6	988·5	1132	38·0	59·5	68·7
1·364	543·7	849·6	978·2	40·0	62·0	72·2
1·091	451·7	696·8	808·8	41·5	64·6	75·0
0·819	350·1	548·6	634·4	44·0	68·0	78·6
0·546	245·9	392·1	456·2	47·0	72·2	83·4
0·273	134·5	214·0	246·4	51·0	77·8	90·0
0·109	60·12	92·5	107·0	55·5	83·7	96·7
0·055	32·50	48·0	55·1	57·6	87·3	100·6
0·022	13·6	20·0	22·8	60·0	90·5	104·5
0·011	6·6	9·9	11·0	61·5	92·3	106·6

Die Einstellung des Minimums war bis zu mässigen Verdünnungen bis auf $^1/_2$ Teilstrich, bei den grössten Verdünnungen auf 2—3 Teilstriche der Walzenbrücke genau. Um das Leitfähigkeitsgefäss auf bestimmter Temperatur zu halten, wurde es in ein Wasserbad gestellt, das für die Messungen bei 0° mit Eiswasser gefüllt, für die Versuche bei 18° und 25° durch geeignete Heizung auf passender Temperatur gehalten wurde. Die spezifischen Leitfähigkeiten und die hieraus berechneten Äquivalentleitfähigkeiten sind in den Tabellen 2 und 3 vereinigt, und für die Äquivalentleitfähigkeiten in den Fig. 2 und 3 die

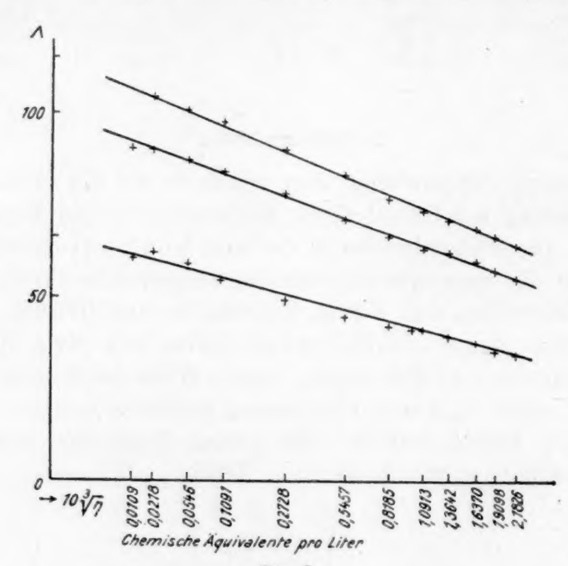


Fig. 2.
Äquivalentleitfähigkeiten von *NaHS*.

Kurven gezeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit von Na_2S-Lösungen ist übrigens bei 18° und einigen Konzentrationen von Bock[1]) gemessen worden. Er findet:

η	Λ	$\frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{d\varkappa}{dt}$
0·529	115·7	0·0206
1·359	97·2	0·0213
2·736	73·7	0·0226
4·163	56·7	0·0247

[1]) Bock, Ann. d. Physik 3, **30**, 631 (1887).

(In Fig. 3 sind die aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Werte für Λ durch senkrechte Kreuze angedeutet; die Bedeutung der durch schräge Kreuze bezeichneten Punkte wird später angegeben werden.)

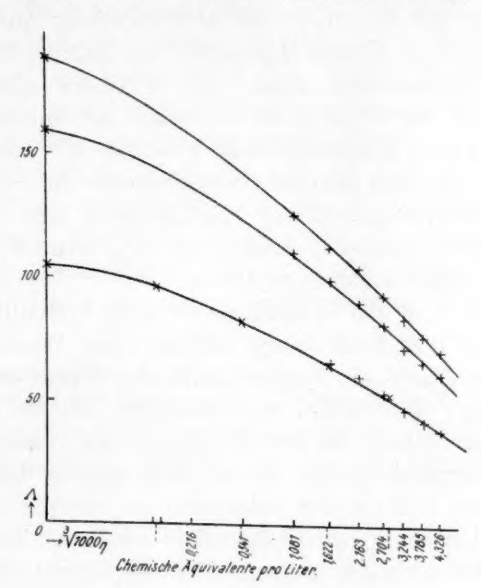


Fig. 3.

Äquivalentleitfähigkeiten von Na_2S.

Tabelle 3.

Leitfähigkeitsmessungen von Na_2S.

Chem. Äquivalente pro Liter[1]) 1000 η	$\varkappa \cdot 10^4$ rezipr. Ohm 0°	18°	25°	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ 0°	18°	25°
4·326	1495	2466	2879	34·57	57·01	66·6
3·785	1456	2378	2775	38·47	62·83	73·3
3·244	1417	2261	2619	43·68	68·70	80·7
2·704	1357	2111	2432	50·02	78·08	89·9
2·163	1241	1895	2196	57·38	87·43	101·5
1·622	1021	1564	1785	62·95	96·42	110·0
1·081	737·9	1169	1343	68·25	108·10	124·0
0·541	370·4	650·2	743·9	68·50	120·25	137·6
0·216	161·5	312·6	355·2	75·0	144·5	164
0·108	82·7	161·1	182·1	76·5	146·5	168
0·043	33·1	66·3	75·2	76·9	153	178

[1]) Ein chemisches Äquivalent $Na_2S = 39$ g Na_2S.

Elektromotorische Kräfte.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode diente ein Kompensationsapparat von Hartmann und Braun[1]), der in Verbindung mit dem verwendeten Nullinstrument sichere Messungen von Zehntel Millivolt ermöglichte. Als Nullinstrument diente ein d'Arsonvalinstrument mit Fadenaufhängung des Zeigers, sowie Skala mit Spiegelablesung von Siemens & Halske (Empfindlichkeit $1^{\circ} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ Amp.). Als Vergleichselektrode war eine Normalkalomelelektrode $Hg \mid HgCl \mid {}^1/_1$ norm. KCl gewählt, deren Potential zur Prüfung gegen eine Zehntelnormalwasserstoffelektrode gemessen wurde ($H_2 \mid {}^1/_{10}$ norm. H_2SO_4), und sich 363·8 Millivolt positiver als diese erwies.

Smale[2]) fand für die entsprechende Kette 363 Millivolt.

Ursprünglich war beabsichtigt, mittelst einer Wasserstoffelektrode aus platiniertem Platin die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung von Na_2S und $NaHS$ zu bestimmen. Dieser Plan liess sich jedoch nicht durchführen, da die Einstellung des Wasserstoffpotentials durch andere Vorgänge gestört wurde. Dies musste wahrscheinlicherweise von einem Einfluss der Schwefelionen herrühren, die an der Oberfläche der Elektrode eine Sulfidschicht oder eine ähnliche Störung veranlassten. Daher wurde versucht, die Elektrodenoberfläche durch Entwicklung von naszierendem Wasserstoff zu schützen und auf diese Weise das Wasserstoffpotential zu verbessern. Zu diesem Zweck wurde die Wasserstoffelektrode während der Messungen kathodisch polarisiert, wobei Stromstärken von $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ bis $9 \cdot 10^{-3}$ Ampere zur Anwendung kamen. Die hierdurch erzielte Besserung genügte jedoch nicht, andererseits standen weiterer Steigerung der Polarisierungsstromstärke die Bedenken entgegen, dass dann Zersetzungsvorgänge in der Lösung und Polarisationsvorgänge an der Wasserstoffelektrode ein ganz undefiniertes Potential liefern würden. Da auch ein weiterer Versuch mit wasserstoffbeladenen unplatinierten Platinelektroden keine brauchbare Einstellung des Wasserstoffpotentials lieferte, wurde nunmehr versucht, die Konzentration einer andern Ionengattung als der des Wasserstoffs zu ermitteln, und zwar die der Schwefelionen über Metallionen.

Dies geschah in der Weise, dass verschiedene Metalle, z. B. Ag als Elektroden in die Lösungen von Na_2S und $NaHS$ getaucht wurden und

---

[1]) Ausführliche Angaben z. B. bei L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 2, S. 205. Leipzig, J. A. Barth, 1918. Ferner Th. Bruger, Physik. Zeitschr. **1**, 167 (1900). L'Electricien, 2. Serie, **27**, 100.

[2]) Smale, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 577 (1894).

durch Zusatz von etwas Sulfid des Elektrodenmetalles als Bodenkörper das Ionenprodukt z. B. $[\overset{+}{Ag}]^2 \cdot [\overset{--}{S}]$ des Sulfids festgelegt wurde. Das Metallsulfid war durch Fällung aus einer Salzlösung des Elektrodenmetalles durch Na_2S hergestellt und der für den Versuch verwendeten Lösung nach gründlichem Auswaschen zugesetzt. Durch das Löslichkeitsprodukt und die durch Na_2S bzw. $NaHS$ festgelegte Schwefelionenkonzentration sind auch die Metallionenkonzentrationen bestimmt und damit auch das Potential der Metallelektrode.

Da aber die Metallionen nur in äusserst geringen Konzentrationen vorhanden und die Metallelektroden deshalb verhältnismässig leicht polarisierbar sind, erschien es zweckmässig, die Messungen mit mehreren Metallen durchzuführen, um von Zufälligkeiten möglichst unabhängig zu sein. In zahlreichen Vorversuchen mit Elektroden von *Ag*, *Cu*, *Hg*, *Ni*, *Pb* und *Pt* (unplatiniert) hatten sich *Cu*, *Ag* und *Pb* am brauchbarsten erwiesen.

Die Ergebnisse der Messungen mit diesen Metallen, die bei Zimmertemperatur (10·4° bis 10·7°) ausgeführt wurden, sind in Tabelle 4 vereinigt. In allen Fällen bildete das *Hg* der Kalomelelektrode den positiven Pol.

Tabelle 4.
Potentialdifferenzen gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode in Volt bei 10·5° C.

c Mole pro Liter	Lösung von Na_2S			Lösung von $NaHS$		
	Ag-Elektrode	*Cu*-Elektrode	*Pb*-Elektrode	*Ag*-Elektrode	*Cu*-Elektrode	*Pb*-Elektrode
2·0	—	—	—	— 0·792	— 1·013	— 0·646
0·5	— 0·916	— 1·119	— 0·787	— 0·762	— 0·987	— 0·617
0·1	— 0·8835	— 1·094	— 0·7635	— 0·755	— 0·981	— 0·600
0·05	— 0·866	— 1·076	— 0·743	— 0·749	— 0·980	— 0·598
0·01	— 0·841	— 1·059	— 0·712	—	—	—
0·005	— 0·822	— 1·041	— 0·700	—	—	—

Die Metallelektroden tauchten durch einen dreifach durchbohrten Stopfen in ein Becherglas von etwa 60 ccm Inhalt, das die Lösung von Na_2S bzw. $NaHS$ enthielt. Durch ein durch die zweite Bohrung führendes Glasrohr wurde ein langsamer Strom von H_2 über die Lösung geleitet und durch die dritte Bohrung die Verbindung mit der Kalomelelektrode hergestellt.

Diese erfolgte durch einen elektrolytischen Stromschlüssel (siehe Fig. 4) der aus zwei T-Stücken von 5 mm weitem Glasrohr und passen-

den Gummischläuchen zusammengesetzt und mit $^1/_1$ norm. KCl-Lösung gefüllt war. Zur Vermeidung von Störungen durch Diffusion der Flüssigkeiten wurden die in die Flüssigkeiten tauchenden Schenkel des Stromschlüssels durch zusammengerollte mit $^1/_1$ norm. KCl-Lösung getränkten Filtrierpapierstopfen fest verschlossen.

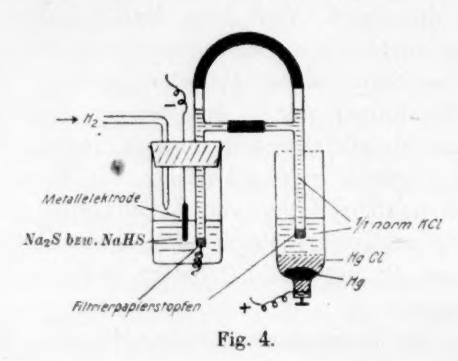


Fig. 4.

Die Einstellung eines konstanten Potentials erfolgte bei den Na_2S-Lösungen nach 10—15 Minuten, bei den $NaHS$-Lösungen erst nach etwa 20—30 Minuten. Die in Tabelle 4 aufgeführten Potentiale stellten die Mittelwerte von je vier Messungen dar.

Theoretischer Teil.

Auswertung der Gefrierpunktsmessungen.

Aus den Gefrierpunktserniedrigungen kann man das Gleichgewicht:

$$Na_2S + HOH \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

mit den Konzentrationen aller Gattungen von dissoziierten und nicht dissoziierten Molekülen und Ionen ermitteln. Infolge der Dissoziation von Na_2S und $NaHS$ in erster und zweiter Stufe sind in der Lösung die Molekülgattungen durch folgende Reaktionen miteinander verknüpft:

$$Na_2S \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{NaS}$$

$$\overset{-}{NaS} \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{--}{S}$$

$$NaOH \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$$

$$NaHS \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{HS}$$

$$\overset{-}{HS} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{--}{S}$$

$$H_2S \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HS}$$

Bei der Hydrolyse des Na_2S tritt die letzte Reaktion nur in ganz untergeordneter Weise in Kraft, so dass sie bzw. die H_2S-Konzentration für unsere Zwecke vernachlässigt werden kann. Zur Ermittlung der einzelnen Konzentrationen kann man folgende Gleichungen heranziehen:

Aus der Zwangläufigkeit der Hydrolyse folgt, da auf 1 Mol $NaOH$ immer 1 Mol $NaSH$ entstehen muss

$$[NaOH] + [\overset{-}{OH}] = [NaSH] + [\overset{-}{SH}] \tag{1}$$

Die Elektroneutralität innerhalb der Lösung liefert

$$[\overset{+}{Na}] + [\overset{+}{H}] = [Na\overset{-}{S}] + 2[\overset{=}{S}] + [\overset{-}{OH}] + [\overset{-}{SH}]. \tag{2}$$

Der Faktor 2 vor der Schwefelionenkonzentration ist durch die elektrische Zweiwertigkeit des Schwefelions bedingt.

Ferner sind durch das Massenwirkungsgesetz festgelegt:

$$\frac{[\overset{+}{Na}][\overset{-}{OH}]}{[NaOH]} = k_{NaOH} \tag{3}$$

$$\frac{[\overset{+}{Na}][\overset{-}{SH}]}{[NaSH]} = k_{NaSH} \tag{4}$$

$$[\overset{+}{H}]\cdot[\overset{-}{OH}] = 1{,}04 \cdot 10^{-15} \text{ bei } 0^{\circ}\text{ C.} \tag{5}$$

$$\frac{[\overset{+}{Na}][Na\overset{-}{S}]}{[Na_2S]} = k^{I}_{Na_2S} \tag{6}$$

$$\frac{[\overset{+}{Na}][\overset{=}{S}]}{[Na\overset{-}{S}]} = k^{II}_{Na_2S} \tag{7}$$

$$\frac{[\overset{+}{H}][\overset{=}{S}]}{[H\overset{-}{S}]} = k^{II}_{H_2S}. \tag{8}$$

Die für die Ausrechnung der 10 Unbekannten

$$[Na_2S],\quad [NaHS],\quad [NaOH],\quad [\overset{+}{Na}],\quad [\overset{+}{H}],\quad [\overset{-}{OH}],$$
$$[Na\overset{-}{S}],\quad [H\overset{-}{S}],\quad [\overset{=}{S}] \quad\text{und}\quad k^{II}_{H_2S}$$

noch fehlenden beiden Gleichungen ergeben sich aus weiteren von uns experimentell festgestellten Grössen; durch die chemische Analyse ist nämlich die Molzahl Schwefel bekannt:

$$S = [Na_2S] + [Na\overset{-}{S}] + [\overset{=}{S}] + [NaHS] + [H\overset{-}{S}] + [H_2S] \tag{9}$$

und schliesslich liefert die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung die Summe aller Konzentrationen in Molen pro Liter:

$$\left.\begin{aligned} c_r = [Na_2S] + [\overset{+}{Na}] + [Na\overset{-}{S}] + [\overset{=}{S}] + [\overset{-}{OH}] + [\overset{+}{H}] \\ + [\overset{-}{SH}] + [NaOH] + [NaSH] + [H_2S]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

In den Gleichungen (2), (9) und (10) können die $[\overset{+}{H}]$ und $[H_2S]$ wegen ihrer geringen Grösse vernachlässigt werden.

Die in den 10 Gleichungen noch vorkommenden Grössen

$$c_r, \quad k_{NaSH}, \quad k_{NaOH}, \quad k^{I}_{Na_2S} \quad \text{und} \quad k^{II}_{Na_2S}$$

wurden in folgender Weise ermittelt:

c_r. Die van 't Hoffsche Beziehung, dass die durch ein Mol eines im Liter H_2O gelösten Stoffes hervorgerufene Erniedrigung des Gefrierpunktes 1·86° C. beträgt, gilt nur in sehr stark verdünnten Lösungen. In konzentrierten Lösungen, deren Theorie man noch nicht übersehen kann, wird am besten so verfahren, dass man aus der bekannten Gefrierpunktserniedrigung die Molzahl vermittelst einer mit Bestimmtheit nicht assoziierten Substanz ermittelt. Hierfür wählte Goebel[1] Messungen an Rohrzuckerlösungen; die von ihm hierbei gefundene und in zahlreichen Rechnungen erfolgreich benutzte Beziehung lautet:

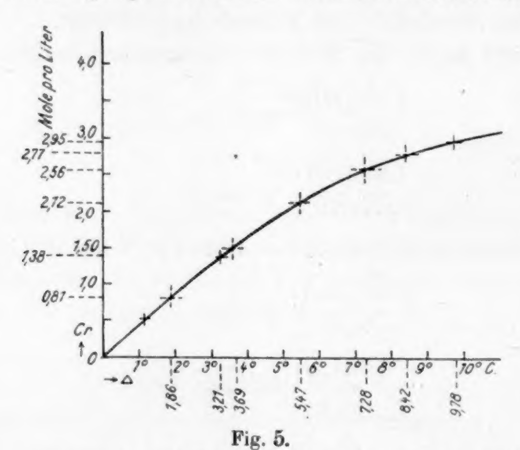


Fig. 5.

Ermittlung von c_r aus Δ nach Gefriermessungen von R. Abegg an Lävulose.

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log} (1 + \Delta) + 0{\cdot}24\, \Delta + 0{\cdot}004\, \Delta^2.$$

Da diese Formel jedoch nur für Gefrierpunktserniedrigungen bis etwa 2° gültig gefunden ist, in vorliegender Rechnung aber zum Teil beträchtlich höhere Δ-Werte vorkommen, wurde in diesen Fällen zur Ermittlung von c_r eine zweite Vergleichssubstanz herangezogen, nämlich Lävulose, für die mit grosser Präzision von R. Abegg[2]) ausgeführte Gefrierpunktserniedrigungen vorliegen. Seine in Tabelle 5 wiedergegebenen Beobachtungen wurden in der Kurve Fig. 5 graphisch

[1]) J. B. Goebel, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 49 (1914).

[2]) R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 222 (1894).

dargestellt und aus den beobachteten Λ-Werten für die Na_2S-Lösungen c_r aus Fig. 5 direkt abgelesen.

Tabelle 5.

Gefriertemperaturen von Lävuloselösungen nach R. Abegg.

Mole pro Liter	Gefriertemperatur in Grad
0·554	— 1·115
1·384	— 3·21
2·77	— 8·42

k_{NaOH}. Bekanntlich gehorcht die Dissoziation aller starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nur in einem engen Bereich, und die Konstante variiert beträchtlich mit der Verdünnung. Immerhin hat man in dem Massenwirkungsgesetz einen brauchbaren Wegweiser zur Berechnung der Ionenkonzentrationen.

Die Dissoziationskonstante der $NaOH$ wurde aus Leitfähigkeitsmessungen entnommen, die von Bousfield und Lowry[1]) bei 18° C. ausgeführt worden sind. Diese fanden die in Tabelle 6 zusammengestellten Äquivalentleitfähigkeiten, aus denen für den vorliegenden Zweck mit $\Lambda_\infty^{18} = 217{\cdot}5$ die Werte von $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ und $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ in Tabelle 6 berechnet worden sind. Um den Verlauf der Kurve für k_{NaOH} in Abhängigkeit von der Konzentration bei 0° zu ermitteln,

Tabelle 6.

Äquivalentleitfähigkeiten von $NaOH$ bei 18°
nach Bousfield und Lowry.

Grammäquivalente pro Liter	Λ_{18}	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$
0·252	184·5	0·846	1·174
0·510	173·7	0·796	1·588
1·042	156·3	0·717	1·890
1·316	148·4	0·681	1·910
1·596	140·5	0·644	1·863
2·172	125·6	0·576	1·701
2·770	111·7	0·512	1·489
4·363	80·0	0·367	0·928

1) Bousfield und Lowry, Phil. Trans. **204**, 253 (1904).

wurde zunächst die Kurve für 18° gezeichnet, sodann zwei Punkte der Nullgradkurve berechnet und durch diese Punkte eine der 18°-Kurve entsprechende zweite Kurve gelegt (Fig. 6). Zur Berechnung der beiden erwähnten Punkte wurden aus den Λ-Werten bei 18° C. und den von Kohlrausch[1]) angegebenen Temperaturkoeffizienten (Tabelle 7) die

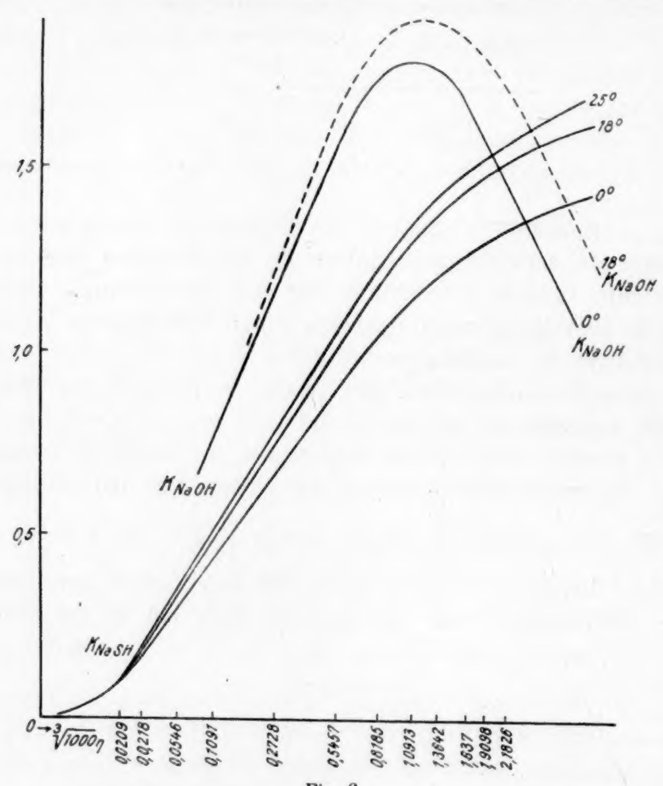


Fig. 6.
Dissoziationskonstanten von *NaOH* und *NaHS*.

Tabelle 7.
Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von *NaOH* nach Kohlrausch.

η Grammäquivalente pro Liter	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{d\varkappa_{18}}{dt}$
0·64	0·0194
1·32	0·0200
2·78	0·0217

[1]) F. Kohlrausch, Berl. Sitz. Ber. **1901**, 1026 und **1902**, 572.

Leitfähigkeit bei 0°, dann hieraus und aus $\Lambda_\infty^{0°} = 141$ die Werte von α und k ermittelt.

Diese Rechnung führt zu den in Tabelle 8 angegebenen Resultaten [1]).

Tabelle 8.

Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad und -konstante von $NaOH$ bei 0°.

η Grammäquivalente pro Liter	Λ	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$
1·316	94·6	0·67	1·79
2·770	68·1	0·48	1·24

k_{NaSH}. Die Konstante für die Dissoziation des $NaSH$ ist aus den Leitfähigkeiten von $NaHS$ entnommen worden (siehe weiter unten rechnerische Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen).

$k^{I}_{Na_2S}$ **und** $k^{II}_{Na_2S}$. Für die Wahl der ersten Dissoziationskonstanten von Na_2S waren die folgenden Überlegungen massgeblich: Nach Kossel[2]) kann man sich das Na_2S-Molekül vereinfacht vorstellen als etwa aus drei gleichgrossen Kugeln bestehend, wobei die mittlere Kugel, das Schwefelatom, doppelt negativ, die Natriumatome einfach positiv geladen sind.

$$\overset{\oplus}{Na}-\overset{\ominus}{S}-\overset{\oplus}{Na} \qquad \overset{\oplus}{Na}-\overset{\ominus}{S}-\overset{\bullet}{H}.$$

Das $NaSH$-Molekül unterscheidet sich nur dadurch, dass an Stelle des einen Na-Atoms das positiv geladene H-Atom steht, dessen Grösse gegenüber dem positiv geladenen Na-Atom verschwindet.

Die Abtrennung des einen Natriumatoms vom Schwefelatom wird das einemal durch die abstossende Kraft des anderen Natriumatoms, das zweitemal durch die des H unterstützt. Diese Kraft ist im zweiten Falle zwar grösser als im ersten, beträgt aber nur einen kleinen Bruchteil von der anziehenden Kraft zwischen dem abzutrennenden Na und dem S. Infolgedessen wird man die Annahme plausibel finden, dass die Dissoziationsverhältnisse bei $NaHS$ und bei der ersten Stufe von Na_2S nicht wesentlich voneinander verschieden sein dürften. Wir haben daher $k^{I}_{Na_2S}$ gleich k_{NaSH} gesetzt.

[1]) Bei den geringeren Konzentrationen fallen die Werte für k_{NaOH} bei 0° und 18° nahe zusammen, da $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ nur wenig mit der Temperatur sich ändert. Der Temperaturkoeffizient von Λ und Λ_∞ ist in verdünnten Lösungen nahezu gleich.

[2]) W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

Die Abspaltung des zweiten Na-Atoms aus dem Na_2S-Molekül bzw. NaS-Ion erfolgt schwerer als die des ersten, da jetzt keine unterstützende Wirkung durch die abstossende Kraft des andern positiv geladenen Na-Atoms wirksam ist. Doch wird der Unterschied zwischen erster und zweiter Dissoziation kein sehr beträchtlicher sein, da wie bereits erwähnt, diese abstossende Kraft nur einen kleinen Bruchteil der anziehenden Kraft zwischen Na-Atom und doppelt negativ geladenen S-Atom ausmacht. Wir haben daher

$$k^{II}_{Na_2S} = \frac{1}{2}\, k^{I}_{Na_2S}$$

angenommen. Wir erwähnen übrigens noch, dass Goebel[1]) bei den ternären Elektrolyten Na_2CO_3 und Na_2SO_4 aus Gefrierpunktsmessungen die Dissoziationskonstanten $k_1 = 0{\cdot}60$ und $k_2 = 0{\cdot}056$, und für K_2SO_4 die Konstanten $k_1 = 1{\cdot}0$ und $k_2 = 0{\cdot}04$ gefunden hat. Die Werte dieser Konstanten zeigen also dieselbe Grössenordnung wie die von uns angenommenen.

Tabelle 9.

Zusammenstellung einiger für die Berechnung der Gefrierdaten benutzter Grössen[2]).

η Chem. Äquivalente Na_2S pro Liter	Δ	c_r Mole/Liter	k_{NaSH}	k_{NaOH}	$k^{I}_{Na_2S}$	$k^{II}_{Na_2S}$
2·85	9·78	2·95	1·38	1·24	1·38	0·69
2·12	7·28	2·56	1·32	1·50	1·32	0·66
1·59	5·47	2·12	1·25	1·71	1·25	0·63
1·06	3·69	1·50	1·12	1·79	1·12	0·56
0·53	1·86	0·82	0·86	1·50	0·86	0·43
0·21	0·755	0·36	0·60	1·04	0·60	0·30
0·10	0·328	0·165	0·48	0·68	0·48	0·24

Rechnungsverfahren. Es würde zu langwierig sein, wenn man die 10 Gleichungen von S. 447 mit 10 Unbekannten sofort durch genaue Rechnung auflösen würde. Es erscheint zweckmässig, ein Näherungsverfahren anzuwenden. Zu diesem Zweck wird zunächst ein mehr oder minder wahrscheinlicher Wert für $[\overset{+}{Na}]$ geschätzt und folgendermassen verfahren. Man zieht die Dissoziationsgleichung von

1) Goebel, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 253 (1911); 89, 59 (1914).

2) Die in den 4 letzten Kolumnen von Tabelle 9 verzeichneten Dissoziationskonstanten wurden aus Fig. 6 für solche Konzentrationen, wie sie durch den η-Wert der ersten Kolumne von Tabelle 9 gegeben sind, entnommen.

NaOH [Gleichung (3) S. 447] sowie die Differenz der Gleichungen (10) und (9) S. 447 heran und bekommt so:

$$\frac{[\overset{-}{OH}]}{[NaOH]} = \frac{k_{NaOH}}{[\overset{+}{Na}]} \tag{11}$$

und

$$c_r - S = [\overset{+}{Na}] + [\overset{-}{OH}] + [NaOH]$$

oder

$$[NaOH] + [\overset{-}{OH}] = c_r - S - [\overset{+}{Na}]. \tag{12}$$

Mit Hilfe des geschätzten $[\overset{+}{Na}]$ ist aus den Gleichungen (11) und (12) der Quotient und die Summe von $[\overset{-}{OH}]$ und $[NaOH]$ und damit auch $[\overset{-}{OH}]$ und $[NaOH]$ selbst bekannt.

Die Werte von $[\overset{-}{SH}]$ und $[NaSH]$ bekommt man in analoger Weise aus Gleichung (1)

$$[NaOH] + [\overset{-}{OH}] = [NaSH] + [\overset{-}{SH}] \tag{1}$$

und Gleichung (4)

$$\frac{[\overset{-}{SH}]}{[NaSH]} = \frac{k_{NaSH}}{[\overset{+}{Na}]}. \tag{4}$$

Es sind also auch hier Quotient und Summe von $[\overset{-}{SH}]$ und $[NaSH]$ und somit auch die einzelnen Grössen bekannt.

Aus Gleichung (5), dem Ionenprodukt des H_2O

$$[\overset{-}{OH}] \cdot [\overset{+}{H}] = 1.04 \cdot 10^{-15} \tag{5}$$

ist dann auch $[\overset{+}{H}]$ bekannt.

Zur Ermittlung der Grössen $[Na_2S]$, $[\overset{-}{NaS}]$ und $[\overset{=}{S}]$ knüpfen wir an die Gleichung (9)

$$S = [Na_2S] + [\overset{-}{NaS}] + [\overset{=}{S}] + [NaHS] + [\overset{-}{HS}] \tag{9}$$

an. Sie ergibt

$$S - [NaHS] - [\overset{-}{HS}] = [Na_2S] + [\overset{-}{NaS}] + [\overset{=}{S}]. \tag{13}$$

Für die Grösse $[\overset{-}{NaS}]$ erhalten wir aus der Dissoziationsgleichung

$$\frac{[\overset{+}{Na}][\overset{-}{NaS}]}{[Na_2S]} = k^{\mathrm{I}}_{Na_2S} \tag{6}$$

den Wert

$$[\overset{-}{NaS}] = \frac{k^{\mathrm{I}}_{Na_2S} \cdot [Na_2S]}{[\overset{+}{Na}]}. \tag{14}$$

Für $[\overset{=}{S}]$ erhalten wir aus Gleichung (7)

$$\frac{[\overset{+}{Na}][\overset{=}{S}]}{[\overset{-}{NaS}]} = k^{\mathrm{II}}_{Na_2S} \tag{7}$$

den Wert

$$[\bar{\bar{S}}] = \frac{k^{II}_{Na_2S} \cdot [Na\bar{S}]}{[\overset{+}{Na}]}.$$

Setzen wir hierin den Wert von $[Na\bar{S}]$, [Gleichung (4)], ein, so bekommen wir

$$[\bar{\bar{S}}] = \frac{k^{I}_{Na_2S} \cdot k^{II}_{Na_2S} \cdot [Na_2S]}{[\overset{+}{Na}]^2}. \tag{15}$$

Setzen wir endlich den Wert von $[Na\bar{S}]$ und $[\bar{\bar{S}}]$ in die Gleichung (13) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} S - [NaHS] - [H\bar{S}] &= [Na_2S] + \frac{k^{I}_{Na_2S} \cdot [Na_2S]}{[\overset{+}{Na}]} + \frac{k^{I}_{Na_2S} \cdot k^{II}_{Na_2S} \cdot [Na_2S]}{[\overset{+}{Na}]^2} \\ &= [Na_2S] \cdot \left(1 + \frac{k^{I}_{Na_2S}}{[\overset{+}{Na}]} + \frac{k^{I}_{Na_2S} \cdot k^{II}_{Na_2S}}{[\overset{+}{Na}]^2}\right). \end{aligned} \tag{16}$$

Aus den Gleichungen (16), (14) und (15) sind daher die Konzentrationen von Na_2S, $Na\bar{S}$ und $\bar{\bar{S}}$ bekannt.

Die so gewonnenen Einzelkonzentrationen wurden nun in die Gleichung für die Elektroneutralität eingesetzt, die erklärlicherweise zunächst nicht befriedigt wurde, da es sich bei der Annahme von $[\overset{+}{Na}]$ nur um eine Schätzung handelte. Deshalb wurde die geschätzte Konzentration der Natriumionen, das sind sehr annähernd die gesamten positiven Ionen, als Abszisse, die daraus in der geschilderten Weise berechnete Summe der negativen Ionen — die doppelt negativ geladenen Schwefelionen doppelt gezählt — als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, hierauf eine zweite Schätzung von $[\overset{+}{Na}]$ vorgenommen und in gleicher Weise verfahren. Der Schnittpunkt der geraden Verbindungslinie der beiden in ein Koordinatensystem gezeichneten Punkte mit einer unter 45° durch den Anfangspunkt des Achsenkreuzes gelegten Geraden ergab dann den genaueren Wert von $[\overset{+}{Na}]$, da ja die Abszisse des Schnittpunktes, also $[\overset{+}{Na}]$ gleich seiner Ordinate (Summe aller negativen Ionen) ist. Mit dieser Natriumionenkonzentration wurde die endgültige Berechnung aller Ionengattungen durchgeführt. Die in dieser Weise ermittelten Konzentrationen der einzelnen Molekül- und Ionengattungen sind in der Tabelle 10 vereinigt; in den letzten beiden Spalten sind die endgültigen Werte der Summe aller positiven Ionenkonzentrationen verglichen mit der Summe aller negativen Ionenkonzentrationen, die sich daraus ergeben. Aus der

Übereinstimmung gewinnt man ein Urteil über die Genauigkeit der Rechnung.

Tabelle 10.

Molekülkonzentrationen in Na_2S-Lösungen bei ihrer Gefriertemperatur.

η Chem. Äquiv. Na_2S pro Lit.	Mole pro Liter										
	$[Na_2S]$	$[Na\overline{S}]$	$[\overset{+}{Na}]$	$[\overline{\overline{S}}]$	$[\overline{OH}]$	$[\overline{SH}]$	$[\overset{+}{H}] \times 10^{15}$	$[NaOH]$	$[NaSH]$	$\Sigma[\oplus]$	$\Sigma[\ominus]$
2·85	0·431	0·47	1·26	0·259	0·131	0·138	8	0·133	0·126	1·26	1·258
2·12	0·219	0·25	1·07	0·160	0·252	0·238	4·2	0·179	0·193	1·07	1·069
1·59	0·106	0·153	0·90	0·106	0·278	0·247	4	0·146	0·178	0·90	0·892
1·06	0·053	0·09	0·66	0·076	0·226	0·195	4·8	0·084	0·115	0·66	0·664
0·53	0·015	0·036	0·38	0·041	0·139	0·121	7·5	0·036	0·054	0·38	0·378
0·21	0·002	0·009	0·17	0·015	0·068	0·061	15	0·012	0·018	0·17	0·169
0·10	0·0003	0·002	0·08	0·006	0·035	0·033	30	0·004	0·0055	0·08	0·082

In den Fig. 7 [1]) und 8 [2]) sind die einzelnen Kurven für die Molekülkonzentrationen gezeichnet. Auffallend ist das Ergebnis der Rechnung bzw. der Verlauf der dieser entsprechenden gestrichelt gezeichneten Kurven bei den stärksten Konzentrationen. Den Grund hierfür könnte man vielleicht darin suchen, dass sich garnicht alle Punkte der Kurve auf eine und dieselbe Temperatur beziehen; bei den grossen Konzentrationen liegt die Temperatur des Gefrierpunktes schon beträchtlich unter 0°, bis zu annähernd —10° C. (vgl. Tabelle 9, Spalte 2). Bei diesen tieferen Temperaturen könnte die Hydrolyse viel geringer sein, wenn der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse ein grosser wäre. Wir werden jedoch aus den Leitfähigkeitsmessungen (S. 466) ersehen, dass der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse Na_2S nur ein kleiner ist. Das abnorme Verhalten der konzentriertesten Lösungen wird vielmehr darin seinen Grund haben, dass die zugrunde gelegte Gefrierpunktsmolzahlkurve des Rohrzuckers für die elektrische Partikel (Ionen) enthaltenden Salzlösungen nicht streng anwendbar ist. Da die komplizierten Verhältnisse in den ganz konzentrierten Lösungen nur schwierig zu übersehen sind, ist es für den vorliegenden Zweck am einfachsten, die Kurven für die höheren Konzentrationen entsprechend dem Verlauf bei den niedrigeren Konzentrationen zu verlängern.

[1]) In Fig. 7 bedeuten die Ordinaten der $[\overset{+}{H}]$ das 10^{14}fache der berechneten Konzentrationen.

[2]) In Fig. 8 bedeuten die Ordinaten der $[NaOH]$ und $[NaSH]$ das fünffache der berechneten Konzentrationen.

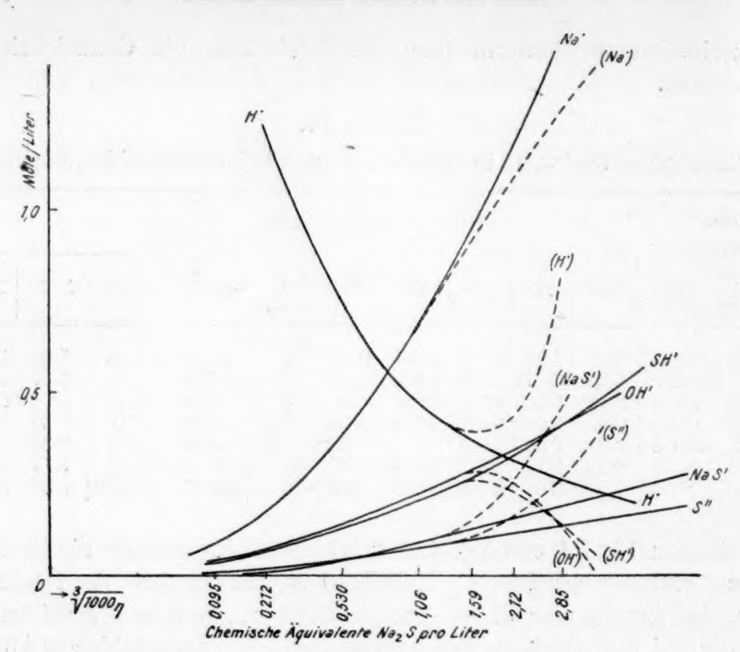


Fig. 7.
Ionenkonzentrationen in *Na_2S*.

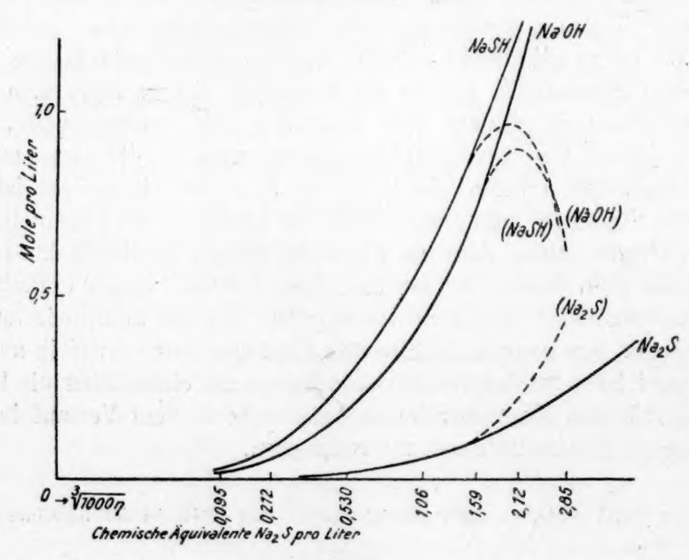


Fig. 8.
Konzentrationen undissoziierter Moleküle in *Na_2S*.

Dieser Verlauf wird gestützt, wenn man die Einzelkonzentrationen unter Zugrundelegung des Hydrolysengrades, siehe weiter unten, zurückberechnet.

Zur Berechnung des Hydrolysengrades dienen folgende Überlegungen: Aus jedem durch Hydrolyse verschwindenden Molekül Na_2S entsteht ein Molekül $NaHS$ und ein Molekül $NaOH$, die zum Teil weiter in ihre Ionen $\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$ bzw. $\overset{+}{Na} + \overset{-}{SH}$ zerfallen. Der Hydrolysengrad, das ist der Quotient aus den hydrolysierten Na_2S-Molekülen und der Gesamtzahl der aufgelösten Na_2S-Moleküle, ist also gegeben durch

$$\frac{[NaOH] + [\overset{-}{OH}]}{\frac{\eta}{2}}.$$

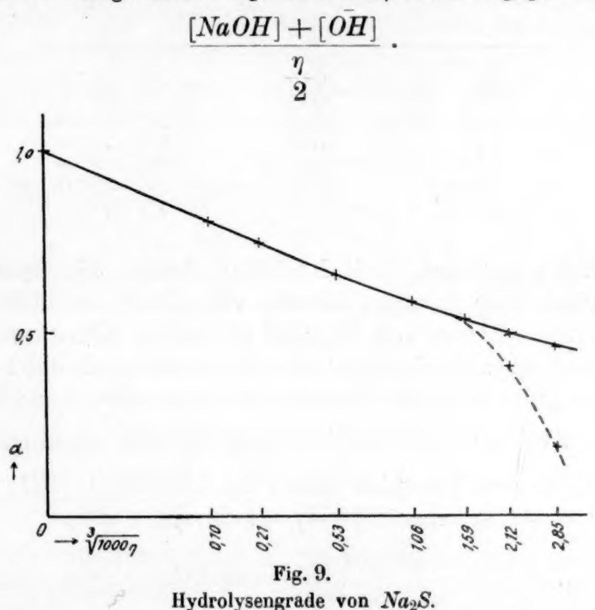


Fig. 9.
Hydrolysengrade von Na_2S.

(Da η Äquivalente Na_2S bedeutet und erst 2 Äquivalente Na_2S ein Molekül bilden.) Die hierdurch aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Hydrolysengrade sind in Fig. 9 in einer Kurve dargestellt und in Tabelle 11 vereinigt. Das Abbiegen der gestrichelten (berechneten) Kurve nach unten ist dadurch bedingt, dass für die höheren Konzentrationen die berechneten Hydrolysengrade aus den S. 455 erwähnten Gründen entstellt sind. Berechnet man aus der wahrscheinlicheren Verlängerung der Hydrolysenkurve rückwärts die Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen, dann ergeben diese die in den Fig. 7 und 8 für die höheren Konzentrationen ausgezogenen Kurven.

Tabelle 11 enthält ausser den Hydrolysengraden die Werte für die zweite Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs. Als Mittelwert haben wir $2 \cdot 10^{-15}$ angesehen.

Tabelle 11.

Hydrolysengrade für Na_2S aus Gefrierdaten und daraus berechnete zweite Dissoziationskonstante des H_2S.

Chem. Äquivalente Na_2S pro Liter	$\alpha = \frac{[NaOH] + [\bar{OH}]}{\frac{\eta}{2}}$	$k^{II}_{H_2S} = \frac{[\overset{+}{H}][\bar{\bar{S}}]}{[\bar{HS}]}$
0·1	0·805	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$
0·21	0·745	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$
0·53	0·655	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$
1·06	0·585	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$
1·59	0·535	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-15}$
2·12 [1]	0·50	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$
2·85 [1]	0·46	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-15}$

F. W. Küster und E. Heberlein[2] haben die Hydroxylionenkonzentration einer einzigen Lösung von Na_2S, nämlich die einer $^1/_{10}$ äquiv. norm. Lösung von Na_2S bei 25° in der Weise bestimmt, dass sie die Spaltungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols unter dem katalysierenden Einfluss von Hydroxylionen gemessen haben. Sie fanden den Wert $[\bar{OH}] = 0{\cdot}0396$. Sie schätzten dann in ungefährer und unsicherer Weise den gesamten Betrag an $[NaOH] + [\bar{OH}]$ zu 0·0432 und bekamen daher einen Hydrolysengrad von

$$\frac{100 \cdot 0{\cdot}0432}{0{\cdot}0500} = 86{\cdot}4\,\%,$$

während wir bei der gleichen Konzentration von Na_2S und bei 0° C. den Wert 80·5 % finden.

J. Knox[3] hat auf Grund des Hydrolyseversuchs Küsters sowie auf Grund von Messungen an Lösungen von HgS in Na_2S die zweite Dissoziationskonstante von H_2S bei 25° in ungefährer Weise zu $1{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$ geschätzt, während wir bei 0° aus zahlreichen Messungen den Wert $2 \cdot 10^{-15}$ finden.

[1] Für die beiden letzten Konzentrationen sind die Werte zur Berechnung von α und $k^{II}_{H_2S}$ den ausgezogenen Kurven der Fig. 7 und 8 zu entnehmen.

[2] F. W. Küster und E. Heberlein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 69 (1905).

[3] J. Knox, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 479 (1906).

Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen.

Aus den Äquivalentleitfähigkeiten von *NaSH* ist nach der Formel

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

zunächst der Dissoziationsgrad, dann hieraus nach der Gleichung

$$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$$

die Dissoziationskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt worden. Für diese Berechnung sind die Werte für Λ und Λ_∞ bei den verschiedenen Temperaturen aus den in Fig. 2 gezeichneten ausgeglichenen Kurven entnommen. So ergibt sich Λ_∞ als Schnittpunkt der extrapolierten Λ-Kurve mit der Ordinatenachse

zu 67 bei 0° C.
„ 100 „ 18° „
„ 115 „ 25° „

Ausserdem kann man auch aus einem gemessenen Λ-Wert bei endlicher Verdünnung nach Bredig[1]) einen Schluss auf Λ_∞ ziehen. Bei stark dissoziierten Salzen ist nämlich die Differenz des gemessenen Λ-Wertes gegen den Grenzwert für die Verdünnungen $v = 32$ bis $v = 1024$ bekannt. Für ein aus einwertigen Ionen zusammengesetztes Salz sind bei 25° C. die folgenden Differenzen dv gemessen

$v = 64$	128	256	512
$d_v = 11$	8·5	6·5	4·25

Entnimmt man nun aus der in Fig. 2 gezeichneten obersten Kurve die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° für die $^1/_{64}$ äquiv. norm. Lösung, und zählt den entsprechenden d_v-Wert dazu, so erhält man für den Grenzwert $\Lambda_\infty = 105{\cdot}5 + 11$, was mit dem graphisch extrapolierten Wert 115 genügend übereinstimmt.

Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade und die daraus sich ergebenden Konstanten sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Kurven für die Konstanten finden sich in Fig. 6, die ausserdem die Kurven für k_{NaOH} von 0° und 18° enthält.

Aus den bekannten Leitfähigkeiten von *NaSH* bei unendlicher Verdünnung können durch Subtraktion der Beweglichkeit des Natriumions von Λ_∞ auch die Beweglichkeiten des $\overline{HS}$ für die drei Tem-

[1]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 197 (1894).

Tabelle 12.
Dissoziationsgrad und -konstante von $NaHS$.

Mole/Liter	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$			$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$		
	0°	18°	25°	0°	18°	25°
2·186	0·523	0·555	0·559	1·25	1·50	1·55
1·910	0·546	0·576	0·579	1·25	1·49	1·52
1·637	0·567	0·595	0·597	1·22	1·43	1·45
1·364	0·597	0·620	0·627	1·20	1·38	1·43
1·091	0·619	0·646	0·651	1·10	1·29	1·33
0·819	0·657	0·680	0·683	1·03	1·18	1·20
0·546	0·701	0·722	0·725	0·90	1·02	1·04
0·273	0·761	0·778	0·783	0·66	0·74	0·79
0·109	0·828	0·837	0·841	0·43	0·47	0·48
0·055	0·860	0·873	0·875	0·29	0·33	0·33
0·022	0·895	0·905	0·908	0·17	0·19	0·20
0·011	0·918	0·923	0·927	0·10	0·10	0·10

peraturen von 0°, 18° und 25°, mithin auch der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit von $\overline{HS}$ ermittelt werden[1]).

Man erhält so bei

	0°	18°	25°
aus Λ_∞ von $NaSH$.	67·5	100	115
und l_{Na}^{+}	25	43·5	51
für l_{HS}^{-}	42·5	56·5	64
$\frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{d\varkappa_{18}}{dt}$		0·015	0·018

Der Temperaturkoeffizient bezogen auf die Beweglichkeit bei 18° ergibt sich daraus zu 1·5 % bzw. 1·8 %.

Die rechnerische Auswertung der in Na_2S-Lösungen gemessenen Leitfähigkeiten wurde zunächst an den Nullgradmessungen vorgenommen; sie soll zur Kontrolle der aus Gefrierdaten berechneten Konzentrationen dienen. Zwischen der Äquivalentleitfähigkeit der Na_2S-Lösung und den Beweglichkeiten der in ihr vorhandenen Ionen besteht die folgende Beziehung:

$$\Lambda = \frac{[\overset{+}{Na}]}{\eta}\cdot l_{Na}^{+} + \frac{[Na\overset{-}{S}]}{\eta}\cdot l_{NaS}^{-} + \frac{2\,[\overset{=}{S}]}{\eta}\cdot l_{S}^{=} + \frac{[\overset{-}{HS}]}{\eta}\cdot l_{HS}^{-} + \frac{[\overset{-}{OH}]}{\eta}\cdot l_{OH}^{-} \quad (1)$$

[1]) Die Beweglichkeit des $\overline{HS}$-Ions wird nach einer uns nicht zugänglichen Arbeit von J. Walker, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1893/94 aus Messungen an $NaSH$-Lösungen zu 58 bei 18° angegeben, während wir den Betrag 56·5 finden.

Am einfachsten kann man die in Gleichung (1) vorkommenden Grössen verstehen, wenn man sich an die Verhältnisse in einem binären Elektrolyten

$$AB \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{-}{B}$$

erinnert.

Bezeichnet man mit u und v die Beweglichkeiten des Kations und Anions unter dem Einfluss eines Potentialgefälles von 1 Volt pro cm, d. h. die Wegstrecke in cm, welche diese Ionen unter dem Einfluss der bei diesem Potentialgefälle an ihnen angreifenden Kräfte pro Sekunde zurücklegen, so ist klar, dass die Äquivalentleitfähigkeit des binären Elektrolyten um so grösser sein wird, je grösser u und v bzw. je grösser die Zahl der Elektrizitätstransporteure in dem Äquivalent des Elektrolyten ist. Es gilt somit die Gleichung

$$\Lambda = f \cdot \alpha \cdot u + f \cdot \alpha \cdot v = \alpha (l_{\overset{+}{A}} + l_{\overset{-}{B}}).$$

Hierin ist f ein Proportionalitätsfaktor und α der Dissoziationsgrad; er gibt die Zahl der Elektrizitätsträger in einem Äquivalent des Elektrolyten an. Das Produkt von $f \cdot u$ bzw. $f \cdot v$ wird als relative Beweglichkeit des Kations $l_{\overset{+}{A}}$ bzw. Anions $l_{\overset{-}{B}}$ bezeichnet.

Für einen ternären Elektrolyten A_2B, welcher der Einfachheit halber als in $2\overset{+}{A}$ und $\overset{=}{B}$ dissoziierend angenommen werden soll, gilt dann für die Äquivalentleitfähigkeit die Gleichung

$$\Lambda = f \cdot \alpha \cdot u + f \cdot \frac{\alpha}{2} \cdot 2v.$$

Es ist nämlich die Zahl der Elektrizitätsträger $\overset{+}{A}$ pro Äquivalent $A_2B = \frac{2\alpha}{2}$, und die Zahl der Elektrizitätsträger $\overset{=}{B} = \frac{\alpha}{2}$. Der Anteil der einzelnen Ionen an der Äquivalentleitfähigkeit hängt aber nicht allein von Zahl der Elektrizitätsträger und von den Wegstrecken ab, die sie unter dem Einfluss der angreifenden Kräfte pro Sekunde zurücklegen (d. h. den Beweglichkeiten), sondern auch noch von der Zahl der Ladungen, die sie transportieren. Es ist daher der Ausdruck für das Anion noch mit 2 zu multiplizieren. Es ist hierbei zu beachten, dass unter den Beweglichkeiten des $\overset{+}{A}$ und $\overset{=}{B}$ Wegstrecken pro Sekunde zwar unter dem Einfluss des gleichen Potentialgefälles von $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$, aber ungleicher angreifender Kräfte verstanden werden. An den Anionen $\overset{=}{B}$ greift ja bei demselben Potentialgefälle die doppelte Kraft an, wie

bei einem Kation $\overset{+}{A}$. Die Gleichung für die Äquivalentleitfähigkeit des ternären Elektrolyten lautet also endgültig:

$$\Lambda = f \cdot \alpha \cdot u + f \cdot \alpha \cdot v = \alpha (l_A^+ + l_B^-).$$

Wenn der ternäre Elektrolyt dissoziiert nach dem Schema

$$A_2B \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{-}{AB}$$

und

$$\overset{-}{AB} \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{--}{B},$$

so gilt die Gleichung

$$\begin{aligned}\Lambda &= f \cdot x \cdot u + f \cdot y \cdot w + f \cdot z \cdot v \\ &= x \cdot l_A^+ + y \cdot l_{AB}^- + 2z \cdot l_B^{--},\end{aligned}$$

wo x, y, z die Anzahl Mole der einzelnen Ionengattungen pro Äquivalent A_2B bedeuten, während u, v, w bzw. l_A^+, l_B^{--}, l_{AB}^- die absoluten bzw. relativen Beweglichkeiten der einzelnen Ionen unter dem Einfluss eines Potentialgefälles von 1 Volt pro cm sind. Da $2z$ die Anzahl Äquivalente $\overset{--}{B}$ pro ein Äquivalent A_2B sind, so gilt ganz allgemein für einen beliebigen Elektrolyten

$$\Lambda = m \cdot l_A + n \cdot l_B + o \cdot l_C + p \cdot l_D + \cdots,$$

wo m, n, o, p, ... die Anzahl elektrischer Äquivalente der einzelnen Ionengattungen pro ein Äquivalent des Elektrolyten bedeuten, und l_A, l_B, l_C, l_D, ... die relativen Beweglichkeiten der einzelnen Ionengattungen unter dem Einfluss von 1 Volt pro cm sind.

Für numerische Rechnungen ist es nun bequemer, mit der Gleichung

$$\varkappa = [\overset{+}{Na}] \cdot l_{\overset{+}{Na}} + [\overset{-}{NaS}] \cdot l_{\overset{-}{NaS}} + 2[\overset{--}{S}] \cdot l_{\overset{--}{S}} + [\overset{-}{OH}] \cdot l_{\overset{-}{OH}} + [\overset{-}{SH}] \cdot l_{\overset{-}{SH}}$$

zu rechnen, die sich aus der Gleichung (S. 460)

$$\Lambda = \frac{[\overset{+}{Na}]}{\eta} \cdot l_{\overset{+}{Na}} + \frac{[\overset{-}{NaS}]}{\eta} \cdot l_{\overset{-}{NaS}} + \frac{2[\overset{--}{S}]}{\eta} \cdot l_{\overset{--}{S}} + \frac{[\overset{-}{OH}]}{\eta} \cdot l_{\overset{-}{OH}} + \frac{[\overset{-}{SH}]}{\eta} \cdot l_{\overset{-}{HS}} \qquad (1)$$

durch Multiplikation mit η ergibt.

Diese Gleichung ist zunächst zur Bestimmung der Beweglichkeit des Schwefelions benutzt worden, wobei als wahrscheinlich angenommen ist, dass die Beweglichkeit des $\overset{-}{NaS}$ der arithmetische Mittelwert zwischen den Beweglichkeiten des Schwefel- und Natriumions sei. Ein Wert von $\varkappa$ ist hierzu aus der ausgeglichenen Kurve Fig. 3 durch Multiplikation mit η entnommen; als Ionenkonzentrationen sind die Konzentrationen aus den Λ-Messungen eingesetzt, die zu der $\varkappa$ ent-

sprechenden Konzentration Na_2S gehören. Für die Beweglichkeiten sind folgende Werte genommen:

$l_{\bar{SH}} = 42{\cdot}5$ (vgl. S. 460).

$l_{\overset{+}{Na}} = 25$, $l_{\bar{OH}} = 116$ (beobachtet von Kohlrausch).

Es ergibt sich hieraus für das Schwefelion eine Beweglichkeit von 115, die sehr nahe gleich der des Hydroxylions ist (116). Für $l_{\bar{NaS}}$ erhält man demnach

$$\frac{115 + 25}{2} = 70.$$

Berechnet man unter Zugrundelegung der so ermittelten Beweglichkeiten für $\bar{\bar{S}}$ und $\bar{NaS}$ nach Gleichung (1) die Äquivalentleitfähigkeiten für andere Konzentrationen, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Zum Vergleich sind die so errechneten Λ-Werte in der Kurve Fig. 3 durch schräge Kreuze angedeutet.

Die beträchtliche Beweglichkeit des $\bar{\bar{S}}$, die aus unseren Berechnungen und Beobachtungen wahrscheinlich gemacht ist, erscheint vielleicht zunächst auffällig. Vergleicht man sie aber mit der Beweglichkeit des $\bar{\bar{SO_4}}$-Ions, welche bei 0° etwa 40 beträgt, so wird man erwarten, dass die des $\bar{\bar{S}}$-Ions, da seine Masse und sein Volumen viel kleiner als Masse und Volumen des $\bar{\bar{SO_4}}$-Ions sind, beträchtlich grösser sein wird. Jedenfalls sind unsere Beobachtungen und Berechnungen mit einer wesentlich niedrigeren Beweglichkeit des $\bar{\bar{S}}$ nicht verträglich.

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen von Na_2S-Lösungen bei 18° und 25° C. kann in der folgenden Weise vorgenommen werden.

Für die Leitfähigkeit der Na_2S-Lösungen kommen die $\overset{+}{Na}$-, $\bar{NaS}$-, $\bar{HS}$-, $\bar{OH}$-, und $\bar{\bar{S}}$-Ionen in Frage. Auf Grund der Ergebnisse von Tabelle 10 bzw. Fig. 7 können wir mit genügender Genauigkeit die Konzentrationen der $\bar{SH}$- und $\bar{OH}$-Ionen als gleich ansehen. Bezeichnen wir dann die Anzahl elektrischer Äquivalente der einzelnen Ionengattungen pro 1 Äquivalent Na_2S wie folgt:

für $\overset{+}{Na}$ mit

$$a_1 = \frac{[\overset{+}{Na}]}{\eta},$$

für $\bar{\bar{S}}$ mit

$$a_2 = \frac{2[\bar{\bar{S}}]}{\eta}$$

für $\bar{S}H$ und $\bar{O}H$ mit

$$a_3 = \frac{[\bar{S}H]}{\eta} = \frac{[\bar{O}H]}{\eta}$$

für $Na\bar{S}$ mit

$$a_4 = \frac{[Na\bar{S}]}{\eta},$$

so gilt für die Äquivalentleitfähigkeit der Na_2S-Lösung die Gleichung:

$$\Lambda = a_1 \cdot l_{\overset{+}{Na}} + a_2 \cdot l_{\overset{=}{S}} + a_3 \, (l_{\bar{S}H} + l_{\bar{O}H}) + a_4 \cdot l_{Na\bar{S}}. \qquad (1)$$

Die Elektroneutralität ergibt die Gleichung:

$$a_1 = a_2 + 2\,a_3 + a_4 \qquad (2)$$

und die chemische Analyse (1 Äquivalent Schwefel in 1 Äquivalent Na_2S) ergibt:

$$1 = a_2 + 2\,a_3 + 2\,a_4 + a_5 + a_6 \qquad (3)$$

wo

$$a_5 = \frac{2\,[Na_2S]}{\eta}$$

und

$$a_6 = \frac{2\,[NaHS]}{\eta}$$

die chemischen Äquivalente Na_2S und $NaHS$ auf 1 Äquivalent Na_2S sind. Die beiden Dissoziationsstufen des Na_2S, sowie die Dissoziation von $NaHS$ ergeben noch die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{a_1 \cdot a_2 \cdot \eta}{2\,a_4} = k^{\mathrm{II}}_{Na_2S} \qquad (4)$$

$$\frac{2\,a_1 \cdot a_4 \cdot \eta}{a_5} = k^{\mathrm{I}}_{Na_2S} \qquad (5)$$

$$\frac{2\,a_1 \cdot a_3 \cdot \eta}{a_6} = k_{NaOH} = k_{NaSH} \qquad (6)$$

Zur numerischen Auswertung verfährt man nun zweckmässig so, dass man zunächst $a_1\,(\overset{+}{Na})$ schätzt, dann aus den Gleichungen (2) bis (6) die Werte a_2, a_3, a_4 ermittelt, diese in Gleichung (1) einsetzt und aus der gemessenen Leitfähigkeit Λ einen genaueren Wert von $a_1\,(\overset{+}{Na})$ ermittelt, der zu einer genaueren Berechnung der übrigen Grössen a_2 bis a_6 verwendet wird.

Aus Gleichung (2) folgt durch Einsetzen des a_2-Wertes aus Gleichung (4):

$$a_1 = a_2 + 2a_3 + a_4 = \frac{k^{I}_{Na_2S} \cdot a_4}{a_1 \cdot \eta} + 2a_3 + a_4$$

$$a_1 = a_4 \left(1 + \frac{k^{I}_{Na_2S}}{a_1 \cdot \eta}\right) + 2a_3$$

bzw.

$$a_3 = \frac{a_1 - a_4 \left(1 + \frac{k^{I}_{Na_2S}}{a_1 \cdot \eta}\right)}{2}. \qquad (7)$$

Für $k^{I}_{Na_2S}$ soll im Folgenden nur K, für $k^{II}_{Na_2S}$ der Wert $\frac{K}{2}$ gesetzt werden.

Durch Subtraktion der Gleichungen (2) und (3) bekommt man

$$1 - a_1 = a_4 + \frac{2 \cdot a_1 \cdot a_4 \cdot \eta}{K} + \frac{2 \cdot a_1 \cdot a_3 \cdot \eta}{K}$$

bzw.

$$K - K \cdot a_1 = K \cdot a_4 + 2a_1 \cdot a_4 \cdot \eta + 2a_1 \cdot a_3 \cdot \eta.$$

Setzt man hierin den Wert a_3 Gleichung (7) ein, so bekommt man:

$$K - K \cdot a_1 - a_1 \cdot \eta \cdot \left[a_1 - a_4 \left(1 + \frac{K}{a_1 \cdot \eta}\right)\right] = a_4 (K + 2a_1 \cdot \eta)$$

und

$$a_4 = \frac{K - K \cdot a_1 - a_1 \cdot \eta^2 + a_1 \cdot a_4 \cdot \eta \left(1 + \frac{K}{a_1 \cdot \eta}\right)}{K + 2a_1 \cdot \eta}$$

bzw.

$$a_4 \left(1 - \frac{a_1 \cdot \eta + K}{K + 2a_1 \cdot \eta}\right) = \frac{K - K \cdot a_1 - a_1 \cdot \eta^2}{K + 2a_1 \cdot \eta}$$

$$a_4 (K + 2a_1 \cdot \eta - K - a_1 \cdot \eta) = K - K \cdot a_1 - a_1 \cdot \eta^2$$

bzw.

$$a_4 = \frac{K - K \cdot a_1 - a_1 \cdot \eta^2}{a_1 \cdot \eta} = \frac{K}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{a_1} - 1\right) - a_1. \qquad (8)$$

Es ist dann a_4, somit nach Gleichung (4) auch a_2, nach Gleichung (7) a_3, nach Gleichung (5) a_5 und nach Gleichung (6) auch a_6 bekannt.

Zur numerischen Auswertung der Leitfähigkeitsdaten bei 18° und 25° wurden zunächst die Ionenkonzentrationen versuchsweise ebenso gross als bei 0° angenommen (Tabelle 10) und als Beweglichkeiten für 18° und 25° die folgenden Werte genommen:

	18°	25°
$\overset{+}{Na}$	43·5	51
$\overset{-}{OH}$	174	196
$\overset{-}{HS}$	56·5	64
$\overset{=}{S}$	175	197
$\overset{-}{NaS}$	109	124

Hierbei sind die Werte von $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{OH}$ bei 18° und 25° den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, der Wert für das $\overset{-}{HS}$ wurde von uns (S. 460) bestimmt und der Wert von $\overset{=}{S}$ wurde unter der Annahme eines gleichen Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit für $\overset{-}{OH}$ und $\overset{=}{S}$ gewonnen. Diese Annahme ist deshalb berechtigt, weil Kohlrausch gezeigt hat, dass ein Ion einen um so kleineren Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit hat, je grösser der Wert der Beweglichkeit ist und $\overset{-}{OH}$ und $\overset{=}{S}$ nahezu gleiche Beweglichkeit haben. In der Tabelle 13 sind nun die direkt beobachteten Λ-Werte (Fig. 3) mit den, wie geschildert, berechneten zusammengestellt.

Tabelle 13.

Chem. Äquivalente Na_2S pro Liter	Λ_{18}		Λ_{25}	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
2·85	79·75	76·5	90·9	89
2·12	88·1	87·5	100·5	100
1·59	97·6	97	111·3	111
1·06	108·8	108	124·2	124
0·53	124·0	124	141·7	142
0·21	137·5	136	156·5	156·5

Aus der sehr annähernden Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte in Tabelle 13 lässt sich, da an den numerischen Werten der Ionenbeweglichkeiten nicht gezweifelt werden kann, der Schluss ziehen, dass die Ionenkonzentrationen in einer wässerigen Na_2S-Lösung bei 0°, 18° und 25° nicht nennenswert voneinander verschieden sein können, bzw. dass somit der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse ein kleiner ist. Dieses Resultat kann man wahrscheinlich machen, wenn man die Reaktionsisochore auf die Hydrolyse des Na_2S anwendet, und die in der Reaktionsisochore ausschlaggebende Hydrolysierungswärme näher diskutiert.

Für die Reaktion

$$Na_2S + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHS$$

ergibt zunächst das Massenwirkungsgesetz, wenn man für die einzelnen Reaktionsteilnehmer die gesamten Konzentrationen, gleichgültig ob dissoziiert oder nicht dissoziiert, setzt:

$$K_c = \frac{[NaHS]\,[NaOH]}{[Na_2S]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v},$$

wo α der Hydrolysengrad ist. Die Reaktionsisochore ergibt:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

bzw. integriert:

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{Q}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die Wärmetönung bezieht sich auf den Reaktionsverlauf von links nach rechts, und ist positiv zu zählen, wenn bei dieser Reaktionsrichtung Wärme nach aussen gegeben wird.

Nimmt man in erster Annäherung die an der Hydrolyse teilnehmenden Stoffe mit Ausnahme des H_2O als vollständig bzw. nahe gleich dissoziiert an, so lautet die Hydrolysengleichung statt

$$Na_2S + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHS$$

einfacher:

$$\overset{=}{S} + HOH \rightleftarrows \overset{-}{OH} + \overset{-}{SH}.$$

Aus dieser letzten Gleichung erkennt man ohne weiteres, dass beim Vorgang der Hydrolyse zunächst ein H_2O-Molekül in ein Wasserstoff- und ein Hydroxylion gespalten werden muss, und dass dann das freigewordene $\overset{+}{H}$ mit einem $\overset{=}{S}$ zu einem $\overset{-}{HS}$ sich vereinigt. Die Hydrolysierungswärme des Na_2S ist somit gleich der Dissoziationswärme des H_2O (13800 cal.) vermindert um die bei der Vereinigung von $\overset{+}{H}$ und $\overset{=}{S}$ freiwerdende Wärmemenge, d. i. die Bildungswärme des $\overset{-}{HS}$-Ions. Geht man lieber von der rechten Seite der Hydrolysengleichung aus, so ist klar, dass die Hydrolysierungswärme des Na_2S nichts anderes als die negative Neutralisierungswärme der 2. Stufe des H_2S darstellt. Zur Neutralisation des $\overset{-}{HS}$-Ions muss erst dieses Ion aufgespalten werden und dann das freigewordene $\overset{+}{H}$ mit dem $\overset{-}{OH}$ sich zu H_2O vereinigen. Somit ist die Neutralisierungswärme der 2. Stufe des H_2S gleich der Bildungswärme des H_2O vermindert um die Dissoziationswärme des $\overset{-}{HS}$.

Ist es nun wahrscheinlich, dass die Differenz zwischen der Bildungswärme des H_2O aus den Ionen und der Dissoziationswärme des HS-Ions, und somit auch die Hydrolysierungswärme des Na_2S, bzw. der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse ein sehr kleiner ist? Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir eine andere schwache Säure, die Kohlensäure, deren Dissoziationskonstanten nach Landolt-Börnstein für die 1. Stufe $3 \cdot 10^{-7}$ und für die 2. Stufe $1 \cdot 10^{-12}$ sind. Die zweite Dissoziation geht somit beträchtlich schwerer von statten als die erste. Dementsprechend wurde auch von Thomsen die Dissoziationswärme der 2. Stufe mit 4200 cal. beträchtlich grösser, als die der 1. Stufe mit 2800 cal. gefunden. Beim H_2S ist die Dissoziationskonstante der 1. Stufe (siehe S. 475) $1 \cdot 10^{-7}$ und die der 2. Stufe $2 \cdot 10^{-15}$. Die Verschiedenheit der Konstanten ist also noch beträchtlich grösser als bei H_2CO_3, die Abtrennung des zweiten $\overset{+}{H}$ ist also beträchtlich schwieriger als die des ersten. Für die 1. Dissoziationsstufe fand Thomsen eine Dissoziationswärme von 6000 cal., für die 2. Dissoziationsstufe wird man dann eine etwa reichlich doppelt so grosse, also 12800 cal., nicht unwahrscheinlich finden. Diese Annahme wird noch durch die weiter unten folgenden Ausführungen über die Asymmetrie der beiden H-Atome des H_2S gestützt werden.

Macht man nun die Annahme von 12800 cal., so ergibt sich für die Hydrolysierungswärme des $Na_2S = 13800 - 12800 = 1000$ cal. Unter dieser Annahme berechnet sich aus der Reaktionsisochore ein Hydrolysengrad, der bei 0° z. B. 70% sei, bei 25° folgendermassen:

$$\log \frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)\cdot v} - \log \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)\,v} = \frac{Q}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log \frac{0{\cdot}70^2}{(1-0{\cdot}70)} - \log \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)} = \frac{1000}{4{\cdot}571} \cdot \frac{25}{273 \cdot 298}$$

$$0{\cdot}1930 - \log \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} = -0{\cdot}0672$$

$$\log \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} = 0{\cdot}1930 + 0{\cdot}0672$$

$$\log \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} = 0{\cdot}2602$$

$$\alpha_2 = 0{\cdot}715 \text{ bzw. } 71{\cdot}5\,\%.$$

Es ist klar, dass so geringe Zunahmen der Hydrolysengrade aus unseren experimentellen Daten bzw. theoretischen Annahmen nicht mit genügender Sicherheit ermittelt werden können, wohl aber ist der

kleine Temperaturkoeffizient der Hydrolyse bzw. die Hydrolysierungswärme des Na_2S bzw. die starke Asymmetrie der beiden H-Atome des H_2S sehr wahrscheinlich gemacht.

Für die Reaktion

$$\overset{-}{HS} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{S},$$

d. h. die zweite Dissoziation des Schwefelwasserstoffs gilt analog die Gleichung

$$K_c = \frac{[\overset{+}{H}][\overset{=}{S}]}{[\overset{-}{HS}]}$$

bzw.

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{Q}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

wo Q die Wärmetönung der zweiten Dissoziation von H_2S ist und bei der Abgabe von Wärme beim Reaktionsverlauf in Richtung der Dissoziation positiv zu zählen ist.

Aus dem grossen Wert der Dissoziationswärme von $\overset{-}{HS}$-Ion folgt ein starker Temperaturkoeffizient für die 2. Dissoziationskonstante des H_2S. Da auch die Dissoziation des H_2O einen starken Temperaturkoeffizienten aufweist, bleibt die Hydrolysierungswärme des Na_2S jedenfalls über grössere Temperaturintervalle klein.

Auswertung der elektromotorischen Kräfte.

Die im experimentellen Teil Tabelle 4 angegebenen Potentialdifferenzen der Metallelektroden gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode sind zunächst um die an den Berührungsflächen der verschiedenen Elektrolyte auftretenden Kontaktpotentialdifferenzen zu korrigieren.

P. Henderson[1]) gelangte aus der Berechnung der beim Elektrizitätstransport durch die Ionen geleisteten osmotischen Arbeit für die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen zwei beliebigen Flüssigkeiten zu der Formel

$$E = \frac{R \cdot T}{96540} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'},$$

wo

$$U_1 = u_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot c_2 + u_3 \cdot c_3 + \cdots,$$
$$V_1 = v_1 \cdot \bar{c}_1 + v_2 \cdot \bar{c}_2 + v_3 \cdot \bar{c}_3 + \cdots,$$
$$U_1' = u_1 \cdot w_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot w_2 \cdot c_2 + u_3 \cdot w_3 \cdot c_3 + \cdots,$$
$$V_1' = v_1 \cdot \bar{w}_1 \cdot \bar{c}_1 + v_2 \cdot \bar{w}_2 \cdot \bar{c}_2 + v_3 \cdot \bar{w}_3 \cdot \bar{c}_3 + \cdots,$$

[1]) P. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).

für die Lösung I und U_2, V_2, U_2', V_2' analoge Grössen für die Lösung II sind. u_1, u_2, ... sind die Beweglichkeiten der Kationen in Lösung I, v_1, v_2, ··· die der Anionen in Lösung I; analoge Grössen mit entsprechendem Index beziehen sich auf Lösung II. c_1, c_2 usf. bedeuten die Konzentrationen der Kationen in Lösung I in elektrischen Grammäquivalenten pro Liter, $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$ usf. entsprechend die der Anionen. Analoge Bezeichnungen gelten für Lösung II. w_1, w_2 usf. bzw. $\bar{w}_1$, $\bar{w}_2$ usf. sind die elektrischen Wertigkeiten der Kationen bzw. Anionen.

Die für die Ausrechnung benutzten Beweglichkeiten der Ionen sind nachstehend angegeben.

$\overset{+}{Na}$	44
$\overset{+}{K}$	65
$\overset{-}{Cl}$	65
$\overset{-}{OH}$	174
$\overset{-}{SH}$	62

Für die einzusetzenden Ionenkonzentrationen wurden für Korrektionszwecke mit genügender Genauigkeit die aus vollständiger Hydrolyse und Dissoziation sich ergebenden Konzentrationen angenommen; die elektrische Wertigkeit sämtlicher in Frage kommenden Ionen ist dann 1.

Durch Subtraktion der hiernach berechneten in Tabelle 14 vereinigten Kontaktpotentialdifferenzen von den direkt gemessenen Potentialdifferenzen (vgl. experimenteller Teil, Tabelle 4) sind die korrigierten Potentiale in Volt berechnet (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 14.

Kontaktpotentialdifferenzen gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode in Volt.

Konzentration (Mole pro Liter)	Na_2S-Lösung	$NaHS$-Lösung
2·0	—	0·006
0·5	0·012	0·0025
0·1	0·006	0·001
0·05	0·003	0·000
0·01	0·001	—
0·005	0·000	—

Die Kontaktpotentialdifferenzen sind abzuziehen, denn durch die rasch wandernden Hydroxylionen lädt sich an der Berührungsstelle der beiden Lösungen die KCl-Lösung der $HgCl$-Elektrode negativ auf,

und die Flüssigkeitspotentialdifferenz arbeitet infolgedessen der Kette, in welcher das *Hg* der positive Pol ist, entgegen.

Tabelle 15.
Korrigierte Potentiale in Volt.

c Mole pro Liter	*Ag*-Elektrode	*Cu*-Elektrode	*Pb*-Elektrode	*Ag*-Elektrode	*Cu*-Elektrode	*Pb*-Elektrode
	in Na_2S-Lösung			in *NaHS*-Lösung		
2·0	—	—	—	0·798	1·019	0·652
0·5	0·928	1·131	0·799	0·765	0·990	0·620
0·1	0·8895	1·100	0·769	0·754	0·982	0·601
0·05	0·869	1·079	0·746	0·749	0·980	0·598
0·01	0·842	1·060	0·713	—	—	—
0·005	0·822	1·041	0·700	—	—	—

Die Potentialdifferenz π an einer Metallelektrode, z. B. an der *Ag*-Elektrode ist gegeben durch die Formel:

$$\pi = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln [\overset{+}{Ag}], \qquad (1)$$

wo π_0 das Potential der Elektrode bei der Ionenkonzentration 1 ist. Ist Ag_2S als Bodenkörper vorhanden, so gilt ferner

$$[\overset{+}{Ag}]^2 \cdot [\overset{=}{S}] = k_{Ag_2S}, \qquad (2)$$

wo k_{Ag_2S} das Löslichkeitsprodukt von Ag_2S bedeutet. Setzen wir nun in die Potentialformel (1) den aus Gleichung (2) sich ergebenden Wert der Silberionenkonzentration ein, so bekommt man:

$$\pi = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{k_{Ag_2S}}{[\overset{=}{S}]}.$$

Für zwei Potentialdifferenzen derselben Metallelektrode in zwei verschiedenen an Ag_2S gesättigten Lösungen ergibt sich somit

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{K_{Ag_2S}}{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{I}}}$$

bzw.

$$\pi_2 = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{K_{Ag_2S}}{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{II}}},$$

die Subtraktion beider Gleichungen ergibt dann

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{II}}}{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{I}}} = 0{\cdot}0299 \cdot \overset{10}{\log} \frac{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{II}}}{[\overset{=}{S}]_{\mathrm{I}}} \text{ (für } 10^{\circ}\text{ C.)}. \qquad (3)$$

Wie man sieht, ist das Verhältnis der Schwefelionenkonzentrationen in zwei an Elektrodenmetallsulfid gesättigten Lösungen aus der Differenz

der Potentiale zu ermitteln, welche die gleiche Metallelektrode in den beiden Lösungen aufweist. Sie ist nicht abhängig von der Art der Metallelektrode. Nimmt man nun in irgendeiner der gemessenen Lösungen die $[\bar{\bar{S}}]$ z. B. aus Gefrierdaten als bekannt an, so weiss man auch die Schwefelionenkonzentrationen in allen anderen Lösungen aus den gemessenen Potentialen.

Den in Tabelle 16 zusammengestellten Schwefelionenkonzentrationen ist für die Berechnung die aus Δ-Werten ermittelte $[\bar{\bar{S}}]$ in der 0·05 molaren norm. Na_2S-Lösung mit 0·006 Molen pro Liter zugrunde gelegt worden.

Tabelle 16.

c Mole pro Liter	Schwefelionenkonzentrationen aus π in					
	Na_2S			$NaHS$		
	Ag-Elektr.	*Cu*-Elektr.	*Pb*-Elektr.	*Ag*-Elektr.	*Cu*-Elektr.	*Pb*-Elektr.
2·0	—	—	—	—	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
0·5	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-1}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
0·1	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$
0·05	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$
0·01	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
0·005	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

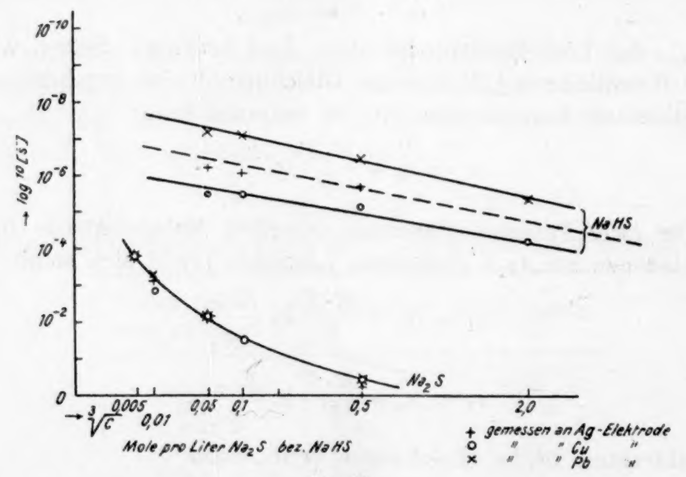


Fig. 10.

Schwefelionenkonzentrationen in Lösungen von Na_2S und $NaHS$.

Für die Kurven der $[\bar{\bar{S}}]$ in Fig. 10 sind als Ordinaten die Werte ${}^{10}\log [\bar{\bar{S}}]$ aufgetragen.

Eine Prüfung der Richtigkeit dieser absoluten Konzentrationen ist möglich durch Berechnung der Löslichkeitsprodukte der Elektrodenmetallsulfide mittels der aus den Potentialgleichungen bekannten Konzentrationen der Schwefel- und Metallionen.

Die Metallkonzentrationen x sind zu ermitteln aus dem gemessenen auf die $^1/_1$ norm. Wasserstoffelektrode umgerechneten Potentiale π_h. Dieses ist:

$$\pi_h = \pi_0 + \frac{0.0577}{n} \log x,$$

wo π_0 das Normalpotential gegen die $^1/_1$ norm. H_2-Elektrode und n die Wertigkeit des Metalles bedeutet.

Die Umrechnung der gegen die *HgCl*-Elektrode gemessenen Potentiale gegen die Wasserstoffelektrode erfolgt durch Subtraktion des Potentials der Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode. Dieses beträgt 0.286 Volt[1]).

Das Normalpotential π_0 ist nach Landolt-Börnstein[2]) für

$$Ag \mid {}^1/_1 \text{ norm. } \overset{+}{Ag} \quad +0.800 \text{ Volt}$$
$$Cu \mid {}^1/_1 \quad ,, \quad \overset{++}{Cu} \quad +0.34 \quad ,,$$
$$Pb \mid {}^1/_1 \quad ,, \quad \overset{++}{Pb} \quad -0.12 \quad ,,$$

Unter Zugrundelegung der angeführten Grössen ergeben sich die in Tabelle 17 zusammengestellten Metallionenkonzentrationen.

Tabelle 17.

Metallionenkonzentrationen bei 10° C.

c_{Na_2S} bzw. $NaHS$ Mole/Liter	Na_2S			$NaHS$		
	$[\overset{+}{Ag}]$	$[\overset{++}{Cu}]$	$[\overset{++}{Pb}]$	$[\overset{+}{Ag}]$	$[\overset{++}{Cu}]$	$[\overset{++}{Pb}]$
2.0	—	—	—	$1.6 \cdot 10^{-23}$	$4.6 \cdot 10^{-38}$	$2.25 \cdot 10^{-9}$
0.5	$1.0 \cdot 10^{-25}$	$1.0 \cdot 10^{-41}$	$1.8 \cdot 10^{-14}$	$6.4 \cdot 10^{-23}$	$4.5 \cdot 10^{-37}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$
0.1	$4.2 \cdot 10^{-25}$	$3.2 \cdot 10^{-41}$	$1.9 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-22}$	$1.2 \cdot 10^{-36}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$
0.05	$1.0 \cdot 10^{-24}$	$3.6 \cdot 10^{-40}$	$1.25 \cdot 10^{-12}$	$1.13 \cdot 10^{-22}$	$1.0 \cdot 10^{-36}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
0.01	$2.8 \cdot 10^{-24}$	$1.7 \cdot 10^{-39}$	$1.74 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
0.005	$6.3 \cdot 10^{-24}$	$1.8 \cdot 10^{-38}$	$7.1 \cdot 10^{-11}$	—	—	—

Die in der Tabelle 18 ausgerechneten Löslichkeitsprodukte sind direkt den Ionenkonzentrationen der Tabellen 16 und 17 entnommen.

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen.

[2]) Landolt-Börnstein, IV. Aufl., S. 1208.

Tabelle 18.

Löslichkeitsprodukte von Ag_2S, CuS und PbS bei 10° C.

c Mole pro Liter	Na_2S - Lösung		
	$[\overset{+}{Ag}]^2 \cdot [\overset{--}{S}]$	$[\overset{++}{Cu}] \cdot [\overset{--}{S}]$	$[\overset{++}{Pb}] \cdot [\overset{--}{S}]$
0·5	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-42}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-15}$
0·1	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-51}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-42}$	$7{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$
0·05	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-51}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-15}$
0·01	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-51}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-42}$	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-15}$
0·005	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-51}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-42}$	$13{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$

Sie zeigen also eine genügende Konstanz.

In den $NaHS$-Lösungen ergaben sich, wie Tabelle 16 und Fig. 10 zeigt, die Schwefelkonzentrationen in ein- und derselben Lösung an verschiedenen Metallelektroden verschieden, was zunächst unerklärlich scheint.

Um nun ein Urteil über die Brauchbarkeit der Potentialmessungen in $NaHS$ zu gewinnen, könnte man zunächst einen mittleren Wert der Schwefelionenkonzentrationen aus den drei Elektrodenmessungen berechnen. Da jedoch diese an den drei Elektroden um etwa zwei Zehnerpotenzen verschieden sind, ist es zweckmässig, den arithmetischen Mittelwert der Exponenten der Zehnerpotenzen dieser Schwefelionenkonzentrationen zu bilden.

Dann kann man die erste Dissoziationskonstante des H_2S

$$k^{\mathrm{I}}_{H_2S} = \frac{[\overset{+}{H}] \cdot [\overset{-}{HS}]}{[H_2S]}$$

in der folgenden Weise berechnen.

Aus dem Mittelwert der Schwefelionenkonzentrationen und der durch den Dissoziationsgrad von $NaHS$ (vgl. Tabelle 12) bekannten $[\overset{-}{HS}]$, sowie der nach Tabelle 11 bekannten zweiten Dissoziationskonstanten von H_2S (für 10° ist diese zu $2{\cdot}4 \cdot 10^{-15}$ angenommen) wird $[\overset{+}{H}]$ ermittelt nach der Gleichung:

$$[\overset{+}{H}] = \frac{2{\cdot}4 \cdot 10^{-15} \cdot [\overset{-}{HS}]}{[\overset{--}{S}]}.$$

Aus dem Ionenprodukt des Wassers ist dann auch $[\overset{-}{OH}]$ bekannt:

$$[\overset{+}{H}] \cdot [\overset{-}{OH}] = 5 \cdot 10^{-15} \text{ (bei 10° C.)}.$$

Diese $[\overset{-}{OH}]$ ist aber durch die Hydrolyse von $NaSH$ entstanden:

$$NaSH + HOH \rightleftarrows NaOH + H_2S,$$

und zwar ist wegen der geringen Konzentration, in der sie überhaupt entsteht, die gesamte $NaOH$ als dissoziiert anzusehen, d. h. der Hydrolysengrad ist

$$\frac{[\overset{-}{OH}]}{NaSH}.$$

Nun ist für jedes Mol $NaOH$ auch ein Mol H_2S entstanden, dessen Dissoziation durch die grosse $\overset{-}{HS}$-Konzentration nur einen für die Rechnung unwesentlichen Grad erreicht.

Da jetzt $[\overset{+}{H}]$, $[H_2S]$ $(= [\overset{-}{OH}])$ und $[\overset{-}{HS}]$ bekannt sind, kann nun auch die erste Dissoziationskonstante des H_2S berechnet werden. Die für die ganze Rechnung in Frage kommenden Grössen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19.

Ionenkonzentrationen usw. in $NaHS$-Lösungen in Molen pro Liter.

$NaHS$	$[\overset{-}{HS}]$	$[\overset{=}{S}]_{\text{Mittel}}$	$[\overset{+}{H}]$	$[\overset{-}{OH}] = [H_2S]$	α	$k^{I}_{H_2S}$
2.0	1.2	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$
0.5	0.35	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$
0.1	0.085	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
0.05	0.044	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$

Legt man der Berechnung nicht die Mittelwerte der $[\overset{=}{S}]$, sondern die an der Cu-Elektrode gemessenen zugrunde, so erhält man Tabelle 20.

Tabelle 20.

Ionenkonzentrationen usw. in $NaHS$-Lösungen nach Messungen an Cu-Elektrode in Molen/Liter.

$NaSH$	$[\overset{-}{HS}]$	$[\overset{=}{S}]$	$[\overset{+}{H}]$	$[\overset{-}{OH}] = [H_2S]$	α	$k^{I}_{H_2S}$
2.0	1.2	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$
0.5	0.35	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-11}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$
0.1	0.085	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-11}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$
0.05	0.044	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$

Der aus diesen Daten sich ergebende Wert für $k^{I}_{H_2S}$ stimmt nun in genügender Weise mit dem von anderen Autoren (vgl. weiter unten) gefundenen Wert überein. Es ist also anzunehmen, dass die Cu-Elektrode in der $NaHS$-Lösung die richtige $[\overset{=}{S}]$ anzeigt. Legt man diese $[\overset{=}{S}]$ der

Berechnung der Löslichkeitsprodukte von PbS und Ag_2S in $NaHS$-Lösungen zugrunde, so erhält man die in Tabelle 21 berechneten Werte.

Tabelle 21.

Löslichkeitsprodukte von Ag_2S, CuS und PbS in $NaHS$-Lösungen bei 10° C.

Mole $NaHS$ pro Liter	$[\overset{+}{Ag}]^2 \cdot [\overset{--}{S}]$	$[\overset{++}{Cu}] \cdot [\overset{--}{S}]$	$[\overset{++}{Pb}] \cdot [\overset{--}{S}]$
2·0	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-50}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-42}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$
0·5	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-50}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-42}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$
0·1	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-50}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-42}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$
0·05	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-50}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-42}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$

Es hat demnach den Anschein (vgl. Tabelle 18), dass in $NaHS$-Lösungen löslichere Modifikationen von PbS und Ag_2S auftreten, als in Na_2S-Lösungen. Ist dies der Fall, so besteht die Gleichung (3) von S. 471:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[\overset{--}{S}]_{II}}{[\overset{--}{S}]_{I}}$$

für die Messungen an Pb und Ag nicht mehr zu Recht, wenn das eine Mal in Na_2S-Lösung, das andere Mal in $NaHS$-Lösung gemessen ist, da der Wert des Löslichkeitsproduktes sich geändert hat.

Das Löslichkeitsprodukt von CuS ist von Bruner und Zawadzki[1] auf indirektem Wege zu $8{\cdot}5 \cdot 10^{-45}$ bei 18° gefunden worden, während wir den Wert $3{\cdot}2 \cdot 10^{-42}$ finden.

Das Löslichkeitsprodukt des Ag_2S fanden die gleichen Autoren auf indirektem Wege zu $1{\cdot}6 \cdot 10^{-49}$ bei 18°, während wir in der Na_2S-Lösung den Wert $5{\cdot}6 \cdot 10^{-51}$ fanden. In der $NaHS$-Lösung scheint das Ag_2S etwas löslicher zu sein.

Für PbS fanden diese Autoren endlich bei 18° den Wert $4{\cdot}2 \cdot 10^{-28}$ bis $3{\cdot}6 \cdot 10^{-29}$, während wir es in Na_2S- und $NaHS$-Lösungen mit viel löslicheren Modifikationen von PbS zu tun haben.

Die Hydroxylionenkonzentration einer einzigen Lösung von $NaHS$ haben F. W. Küster und E. Heberlein[2]) festgestellt. Sie fanden für $^1/_{10}$ äquiv.-norm. $NaHS$-Lösung aus der Spaltungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols bei 25° den Wert 0·00015, und da sie die ganze

[1]) Bruner und Zawadzki, Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 405 (1910).

[2]) F. W. Küster und E. Heberlein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 69 (1905).

$NaOH$ als dissoziiert ansehen, so ergibt sich der Hydrolysengrad zu 0·15 %, während wir bei 10° und der gleichen Konzentration den Wert 0·08 % finden.

Die erste Dissoziationskonstante von H_2S ist aus Leitfähigkeitsmessungen von H_2S bei 18° von Walker und Cormack[1]) zu $5{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, von F. Auerbach[2]) zu $9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ bestimmt worden; mit diesen Zahlen stimmen unsere Messungen an *Cu*-Elektroden in *NaHS*-Lösungen genügend überein (Tabelle 20).

Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass die ausserordentlich grosse Verschiedenheit der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von H_2S ($1{\cdot}10^{-7}$ und $2{\cdot}10^{-15}$) sehr auffällig ist.

Stellt man sich etwa mit Kossel vor, dass im Molekül H_2S die beiden sehr kleinen positiv geladenen Wasserstoffatome von dem grossen doppelt negativen Schwefelatom festgehalten werden, so ist bei symmetrischem Bau des H_2S-Moleküls zwar verständlich, dass das erste *H*-Atom leichter abdissoziiert als das zweite, aber der ausserordentliche Unterschied der beiden Dissoziationsstufen ist nicht verständlich. Die Unterstützung, welche die dissoziierende Kraft des Wassers bei der Abspaltung des ersten *H*-Atoms aus H_2S durch die abstossende Kraft des zweiten, positiv geladenen *H*-Atoms erhält, beträgt ja nur einen kleinen Bruchteil, etwa $^1/_8$ von der anziehenden Kraft des $\overset{--}{S}$ auf das $\overset{+}{H}$. Wenn dagegen das H_2S-Molekül assymmetrisch gebaut ist, und das positiv geladene zweite *H*-Atom, d. h. das positive Elektron innerhalb des doppelt negativ geladenen *S*-Atoms kreist, während das erste positiv geladene *H*-Atom ausserhalb des *S*-Atoms sich befindet, oder wenn beide Wasserstoffatome, jedoch in verschiedener Entfernung vom Kern, innerhalb des Schwefelatoms kreisen, dann ist die in dem starken Unterschied der beiden Dissoziationskonstanten des H_2S, bzw. der beiden Dissoziationswärmen (siehe S. 468), sich aussprechende Verschiedenheit in der Abtrennbarkeit beider Wasserstoffatome verständlich.

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man vielleicht die Anwesenheit eines oder zweier *H*-Atome innerhalb des *S*-Atoms befremdlich finden; eine genauere Betrachtung zeigt jedoch die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme. Stellt man sich die Atome der Elemente im Einklang mit den Forschungen der letzten Jahre vor als aus einem positiven Kern und Elektronenhüllen bestehend, so ist es klar,

---

[2]) J. Walker und Cormack, Journ. Chem. Soc. **77**, 5 (1900).

[3]) F. Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

dass z. B. in einem Molekül *NaCl*-Dampf die Kraft, welche das positiv geladene *Na*-Atom und das negativ geladene *Cl*-Atom zusammenhält, die Coulombsche Anziehungskraft ist. Die Kraft, welche der Anziehungskraft das Gleichgewicht hält, ist dagegen, wenn man sich das Molekül nicht rotierend denkt, die Coulombsche Abstossungskraft der einander sehr nahe kommenden äusseren Elektronenhüllen des *Na*-Atoms und des *Cl*-Atoms. In dem Molekül H_2S liegen jedoch die Verhältnisse ganz anders. Die beiden *H*-Atome haben je ein Elektron an das hiermit doppelt negativ geladene *S*-Atom abgegeben und besitzen selbst keine negativen Elektronen, stellen vielmehr jetzt positive Elektronen dar. In einem nicht rotierend gedachten H_2S-Molekül muss also zum mindesten eines oder vielleicht auch, jedoch in asymmetrischer Weise, beide *H*-Atome in das *S*-Atom hineingezogen werden, da erst im Innern des *S*-Atoms Gegenkräfte gegen die Coulombsche Anziehungskraft zwischen den *S*- und *H*-Atomen geweckt werden. Solange ein *H*-Atom sich ausserhalb des doppelt negativ geladenen *S*-Atoms befindet, und wenn es auch in der nächsten Nähe der Oberfläche des *S*-Atoms wäre, wird nur eine anziehende Kraft zwischen beiden Atomgattungen spielen, und erst beim Eintritt in das *S*-Atom treten zurücktreibende Kräfte auf.

Zusammenfassung.

1. Es sind Gefrierpunktserniedrigungen, Leitfähigkeiten und elektromotorische Kräfte in *NaHS*- und Na_2S-Lösungen über einen grossen Konzentrationsbereich gemessen.

2. Es wurden die Konzentrationen der verschiedenen Molekülgattungen in dem Hydrolysengewicht des Na_2S und *NaHS* einzeln ermittelt (Tabellen 10 und 20).

3. Es wurden die Hydrolysengrade von Na_2S und *NaHS* bei verschiedenen Konzentrationen und 0° C. berechnet.

4. Es wurde ein kleiner Temperaturkoeffizient der Hydrolyse des Na_2S bzw. eine kleine Hydrolysierungswärme des Na_2S und eine grosse Dissoziationswärme des *HS*-Ions, etwa 13000 cal., wahrscheinlich gemacht.

5. Es wurde die erste Dissoziationskonstante ($1 \cdot 10^{-7}$ bei 0° C.) des H_2S durch die Hydrolyse der *NaHS*-Lösungen in ihrer Grössenordnung kontrolliert, die zweite Dissoziationskonstante des H_2S zu $2 \cdot 10^{-15}$ bei 0° bestimmt.

6. Aus der starken Verschiedenheit der beiden Dissoziationskonstanten des H_2S und seiner Dissoziationswärmen wird ein stark asymmetrischer Bau des H_2S-Moleküls wahrscheinlich gemacht.

7. Es wurde die Dissoziation von $NaHS$ bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

8. Die Beweglichkeiten von $\overline{HS}$ und $\bar{S}$ wurden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt.

9. Die Löslichkeitsprodukte von CuS und Ag_2S wurden kontrolliert, und die Existenz einer leichter löslichen PbS-Modifikation nachgewiesen.

Danzig, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.
Analytische Abteilung.

Über die Dissoziation des Joddampfes und die chemische Konstante des einatomigen Jods.

Von

H. Braune und H. Ramstetter.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 22.)

Die von Sackur[1]) und unabhängig davon durch Tetrode[2]) aufgestellte Formel für die chemische Konstante einatomiger Stoffe, für welche später Stern[3]) eine neue und wesentlich einwandfreiere Herleitung gab, verlangt bekanntlich, dass $C = -1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \log A$, wenn A das Atomgewicht des Stoffes ist. Diese Beziehung ist in einer Reihe von Fällen (Hg, Ar[4]), H_2[5]), Zn, Cd[6]) ausgezeichnet bestätigt gefunden, so dass Stern in ihr „eines der sowohl theoretisch als experimentell gesichertesten Resultate der Quantentheorie" erblicken konnte. Für das einatomige Jod dagegen, für das die chemische Konstante auf Grund der Messungen des Dissoziationsgleichgewichts $J_2 \rightleftarrows 2J$ von Bodenstein und Starck[7]) sich berechnen lässt, finden sowohl Stern wie Nernst eine Abweichung in dem Sinne, dass die experimentell bestimmte Konstante um einen merklichen Betrag zu gross gefunden wurde. Wenn nun auch die Disskusion der in die Rechnung eingehenden möglichen Beobachtungsfehler durch Nernst[8]) zeigte, dass

---

1) Sackur, Nernst-Festschrift 405, 1912; Ann. d. Physik **40**, 67 (1913).

2) Tetrode, Ann. d. Physik **38**, 434 (1913); **39**, 255 (1913).

3) O. Stern, Physik. Zeitschr. **14**, 629 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, **66** (1919).

4) Nernst, die experimentellen und theoretischen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 139.

5) v. Kohner und Winternitz, Physik. Zeitschr. **15**, 393 (1914).

6) H. Braune, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **111**, 109 (1920); G. Heidhausen, Zeitschr. f. Elektrochemie **69**, 69 (1921).

7) Bodenstein und Starck, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 961 (1910).

8) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 185 (1916).

eine, wenn auch freilich unwahrscheinliche Häufung aller Fehler in gleichem Sinn vielleicht allenfalls ausreichen würde, um die gefundene Diskrepanz zu erklären, so schien es uns doch von Interesse, die der Rechnung zugrunde liegenden Zahlenwerte, also namentlich die Dissoziationswärme des Joddampfes, einer Nachprüfung zu unterziehen, und wir haben deshalb eine Reihe neuer Messungen der Joddissoziation ausgeführt. Wir legten dabei Gewicht darauf, das Temperaturintervall der Messungen gegenüber den Bestimmungen von Bodenstein und Starck nach tieferen Temperaturen hin auszudehnen, was sich durch Verminderung des Drucks erreichen lässt. Wir haben bei Drucken von wenigen Millimetern *Hg* gearbeitet, und dadurch messbare Dissoziationsgrade bei etwa 200° tieferen Temperaturen erhalten als Bodenstein und Starck. Während die letzteren ihre Messungen von 800—1200° C. ausgeführt haben, umfassen demnach die unsrigen das Intervall von etwa 600—1000° C.

Methode und Apparatur.

Die Methode der Untersuchung blieb natürlich unverändert: eine gewisse Menge Joddampf, die in eine Quarzbirne eingeschlossen war, wurde auf verschiedene Temperaturen erhitzt und aus den Abweichungen von den Gasgesetzen der Dissoziationsgrad berechnet. Auch das Grundprinzip der Messanordnung war ähnlich der früheren. Der in dem Reaktionsgefäss herrschende Druck übertrug sich auf ein mit diesem verbundenen Manometer, dessen Ausschlag durch einen gleich grossen Gegendruck kompensiert wurde. Dieser wurde in einem Quecksilbermanometer gemessen und entsprach, mit den nötigen Korrekturen versehen, dem im Reaktionsgefäss herrschenden Druck.

Die gesamte Messanordnung ist in der Fig. 1 wiedergegeben.

Als Reaktionsgefäss wurde eine Quarzbirne von etwa 60 mm Durchmesser und 160 mm Länge benutzt, durch deren Längsachse ein etwa 10 mm weiter Kanal hindurchführte, der zur Einführung des Thermoelementes diente. Das Reaktionsgefäss lag in der Mitte eines nur wenig weiteren Rohres aus Marquardmasse, das mit Platinfolie bewickelt war und als Ofen diente. Zum Schutz gegen einen Temperaturabfall an den Enden des Gefässes waren in beide Seiten des Rohres Hilfsheizungen eingeschoben — Platindraht war auf Walzen von feuerfestem Ton aufgewickelt, die in einem isolierenden weiteren Rohrstück mit Boden lagen. Eine zentrale Bohrung gestattete das Durchführen des Thermoelementes durch die rechte Hilfsheizung, eine Längskerbung des Isolierrohres der anderen Hilfsheizung diente zur Lagerung und

Durchführung der Quarzkapillare, die Reaktionsgefäss und Manometer verband. Das Heizrohr mit Hilfsheizungen und Reaktionsgefäss lagerte auf zwei feuerfesten Stützen in einem weiteren Ofenraum, der mit Magnesia angefüllt war.

Zum Schutz des Quarzgefässes gegen das Eindringen von Magnesia waren die Öffnungen zwischen Hilfsheizungen und Hauptheizung mit einem Kitt aus Speckstein und Wasserglas verschmiert, der nach dem Erhärten auch ein Verschieben der Hilfsheizungen im Hauptheizrohr unmöglich machte. Gespeist wurden die Öfen durch Wechselstrom, der Sekundärseite eines Stufentransformators entnommen, mit dem die grobe Einregulierung geschah, während die Feineinstellung für jede Heizung gesondert mit Hilfe von Regulierwiderständen vorgenommen

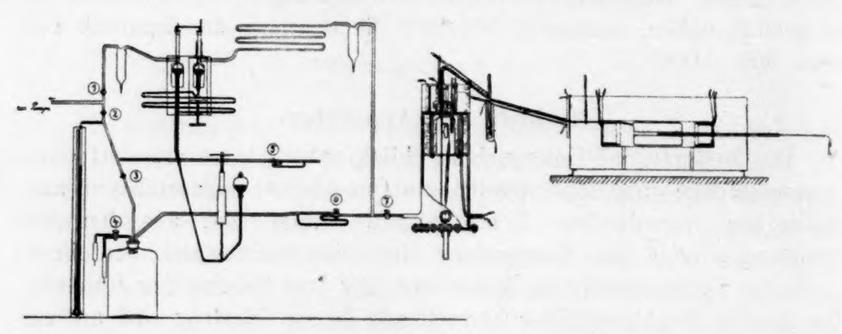


Fig. 1.

wurde. Ein in jeden Stromkreis eingeschaltetes Amperemeter gestattete eine ständige Kontrolle des hindurchgesandten Stromes und erleichterte im Verlauf der Messungen die Wiedereinstellung einer bestimmten Temperatur.

Das Reaktionsgefäss war durch eine Kapillare mit dem Nullmanometer verbunden. Da es sich um Drucke von nur wenigen Millimetern *Hg* handelte, konnte das sonst so ausgezeichnete Quarzspiralmanometer nicht verwendet werden, dessen Empfindlichkeit kaum weiter als bis auf 0·1 mm *Hg* zu treiben ist. Wir haben schliesslich mit einem Quarzmembranmanometer gearbeitet, das uns die Firma W. C. Heräus auf unsern Wunsch anfertigte[1]).

---

[1]) Wir möchten nicht verfehlen, auch an dieser Stelle der Firma W. C. Heräus in Hanau und besonders dem Leiter der Quarzschmelze, Herrn Dr. Kröner, für die weitgehenden Bemühungen bei der schwierigen Herstellung der Membrankörper unsern aufrichtigsten Dank zu sagen.

Es wurde eine dünne Kugel geblasen und diese so einfallen gelassen, dass eine möglichst flache Kapsel entstand. Die freie Vorderseite dieser Kapsel reagierte als feine Membran auf kleine Druckänderungen im Innern. In dieser Form, die Kapsel mit einem Stück Kapillare daran, wurden sie von Heräus geliefert.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, lag auf der Mitte der Membran ein Zeiger auf, der die Bewegungen übertrug. Die Art der Aufhängung über dem Auflagepunkt verhinderte eine seitliche Verschiebung des Zeigers. Die beiden senkrechten Verbindungsstäbchen waren an einer Stelle ganz fein ausgezogen. Diese Stellen dienten als Gelenk für den Zeiger, der zur Vermeidung einer Durchbiegung fast auf seine ganze Länge aus einem als Gitterwerk verbundenen System von drei dünnen Quarzstäbchen bestand.

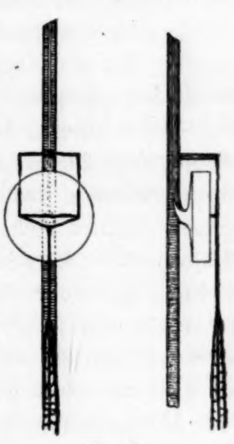


Fig. 2.

Natürlich war der ganze Zeiger so leicht als möglich angefertigt, um nicht durch seine Schwere die Membran zu zerdrücken. Am unteren Ende des Zeigers befand sich eine feingeätzte Spitze; ihr gegenüber eine eben solche, durch einen Quarzstab mit dem Membrankörper starr verbundene Gegenspitze. Die Stellung der beweglichen zur festen Spitze wurde mit einem mit Okularskala versehenen Mikroskop abgelesen. Die Empfindlichkeit dieser Membranmanometer ist je nach dem gerade vorliegenden Exemplar verschieden; die besseren liessen Druckänderungen von 0.001 mm noch gut erkennen. Ein Nachteil ist ihre grosse Zerbrechlichkeit. Bei einem einseitigen Überdruck von etwa 1 cm *Hg* pflegt die Membran zertrümmert zu werden, eine Empfindlichkeit, die mehrfach zum Bruch des Manometers führte, bis es gelang, die Bedienung der Apparatur so sicher in die Hand zu bekommen, dass die Durchführung der Messungen möglich wurde.

Das Membranmanometer war in einem eisernen Druckkessel eingebaut. Aus einem Mannesmannrohr mit eingeschweisstem Deckel gefertigt, enthielt er in seinem unteren Teil zwei Stutzen zur Einführung der Druckleitung und der Stromzuführung zu dem eingebauten Ofen. Ferner waren zwei Fenster, durch Gummiringe gedichtet, eingesetzt, durch die Beleuchtung und Beobachtung der Manometerspitzen ermöglicht wurde. Verschlossen war der Kessel durch einen Deckel, der am Flansch mit Schrauben befestigt und durch einen Gummiring

abgedichtet war. Zur Durchführung der Kapillare war auf dem Kesseldeckel eine Stopfbüchse aufgeschweisst. In diese wurde ein durchbohrter Gummistopfen eingesetzt, durch den ein weiteres Quarzrohr, nach oben und unten überragend, hindurchführte. Mit diesem Quarzrohr wurde dann die Kapillare des bei wagerechter Lage des Kessels mit grösster Vorsicht von unten eingeführten Manometers verschmolzen. Auf die Verschraubung der Stopfbüchse waren drei symmetrisch zu einander angeordnete Messingsäulen aufgelötet, die oben kleine, durch Schrauben anziehbare, geschlitzte Blechstücke trugen. Diese wurden von den drei Seiten gleichmässig an das Quarzrohr angedrückt und dann auf ihren Säulen festgeschraubt. Damit war eine gute Festlegung des Rohres und des ganzen Manometers gewährleistet.

Um die Stopfbüchse war ein mit Widerstandsdraht bewickeltes Rohr gestellt, das als Heizung für diesen Bereich der Kapillare diente. Ein Stück Asbestpappe lag als Deckel darauf, ein Thermometer ragte in den Raum hinein. Um den oberen Kessel war ein Stück Asbestpappe herumgelegt, das zur Höhe des Heizrohres hinauf reichte. Der Zwischenraum zwischen beiden war mit Kieselgur angefüllt. Im Innern des Kessels befand sich ebenfalls ein Ofen zur Heizung des Manometerraumes. Ein Aluminiumblock war aussen mit Widerstandsdraht bewickelt; in seiner zentralen Bohrung lagerte das Manometer, von oben her ragte ein in den Deckel eingeschweisstes Rohr hinein, dessen Ende sich gerade neben der Manometerkapsel befand. Hierin steckte ein Thermometer, das die Temperatur am Manometer messen sollte. Der Aluminiumblock war auf zwei, ebenfalls in den Deckel eingeschweisste Stäbe geschoben und unten durch Muttern mit Beilagscheiben gehalten. Isoliert war der Ofen oben und unten durch Asbestschieferscheiben, ringsherum durch eine Packung von Asbestflocken.

Der ganze Manometerkessel ruhte auf einem in der Wand befestigten Winkel, der ihn leidlich erschütterungsfrei trug, und war in seinem oberen Teil noch mit einer Schelle an der Wand befestigt.

Die das Innere des Membranmanometers mit dem im Ofenraum ruhenden Reaktionsgefäss verbindende Quarzkapillare musste auf ihre ganze Länge auf einer Temperatur gehalten werden, die ein Kondensieren des Joddampfes ausschloss. Bei niederen Versuchstemperaturen machte sich längs des Kapillarstückes im Ofenraum ausserhalb der Heizung ein so beträchtlicher Temperaturabfall bemerkbar, dass an der Austrittsstelle der Kapillare eine Heizplatte gegen die Ofenwandung gelegt wurde. Ein durch die Isolierschicht an die Kapillare

geführtes Thermometer zeigte die an diesem Zwischenstück herrschende Temperatur an.

Neben den beiden Kapillarstücken beiderseits des aus der Figur ersichtlichen Ansatzes war auf die Länge der geraden Strecke je ein Rohr aus dünnem Eisenblech befestigt, in dem ein Thermometer verschiebbar lagerte. Um Kapillare und Rohr herum war eine Wickelung von Nickelindraht gelegt, der über das kurze senkrechte Stück bis an den Kesselbereich herangeführt wurde. Durch Ausgleich der Isolierung wurde eine ziemlich gleichmässige Temperaturverteilung längs der ganzen Strecke erreicht. Der erwähnte senkrechte Ansatz, der zum Einfüllen bzw. Entnehmen von Joddampf diente, wurde gleichfalls während der Messungen durch einen von unten darüber geschobenen, kleinen Ofen geheizt. Auch hier zeigte ein von oben eingesenktes Thermometer die Temperatur, die auf der Höhe der übrigen gehalten wurde.

Aus dem Manometerkessel führte ein mit weissem Siegellack eingekittetes Glasrohr zur übrigen Messapparatur. Hinter Hahn (7) gabelte sich die Leitung. Der eine Weg führte zum Messmanometer, nach Scheel und Heuse[1]), weiterhin „Kugelmanometer" genannt, dessen Messbereich bis zu 40 mm *Hg* reichte.

Die beiden Schenkel dieses Manometers waren in ihrem oberen Teile zu Kugeln erweitert und beide, da das Verbindungsstück, wie aus der Skizze ersichtlich, als Glasfeder ausgebildet war, gegen einander beweglich. Das Ganze war mittels Schellen auf einer eisernen Platte befestigt, die ihrerseits an vier Bolzen senkrecht an der Wand festgeschraubt war.

Während die linke Kugel auf der Platte festlag, konnte die rechte bewegt werden. Sie ruhte auf einem Messingschlitten, der in Nuten der Eisenplatte lief und mit Hilfe einer feingängigen Schraube gehoben werden konnte. Die Abwärtsbewegung geschah beim Rückwärtsdrehen der Schraube durch eine von oben drückende Spiralfeder. Die Glasfeder war aus 2·3 mm starkem Rohr gearbeitet und gestattete eine Höhendifferenz der beiden Kugeln bis zu 40 mm.

Unterhalb des Ansatzes der Glasfeder an den linken Schenkel ging dieser in eine Kapillare über, die zu dem Quecksilbergefäss und der Druckschraube führte. Als Quecksilbergefäss diente ein von einer Klammer gehaltener Tropftrichter. Das Quecksilber stand hier etwa 750 mm unter dem Niveau in den Kugeln. Die neben dem Gefäss

---

[1]) Scheel und Heuse, Zeitschr. f. Instr. **24**, 347 (1909).

angebrachte Druckschraube stand in direkter Berührung mit dem Quecksilber des Manometers, dessen Höhe bei geschlossenem Hahn des Quecksilbergefässes nur durch die Druckschraube reguliert werden konnte. Gedichtet war diese durch ölgetränkte Lederscheiben und hat, da während der Versuche die darauf lastende Quecksilbersäule und der Aussendruck der Atmosphäre sich ungefähr die Wage hielten, immer zufriedenstellend dicht gehalten.

Oberhalb der beiden Manometerkugeln waren feinausgezogene geätzte Glasspitzen eingeschmolzen, die bis in die Mitte der Kugeln hineinragten. Auf diese waren Mikroskope mit etwa sechzigfacher Vergrösserung eingestellt. Die Mikroskope wurden an Bolzen befestigt, die auf Platte und Schlitten eingesetzt waren. Feststellbare Gelenke erlaubten den Bolzen nebst den daran befestigten Mikroskopen die zur Ablesung nötige Neigung zu geben. Da die rechte Kugel zufällig wie eine Zylinderlinse wirkte, das Bild der Spitze infolgedessen im Mikroskop verzerrt erschien, wurde dieser Astigmatismus dadurch behoben, dass vor das Mikroskop ein Stück einer passend geschliffenen Linse gesetzt wurde. Mit Hilfe dieser Zylinderlinse gelang es, im Mikroskop ein ausreichend scharfes Bild der Spitze zu erhalten.

Auf beiden Kugeln waren gleichlange Röhren aufgesetzt, auf die aus Messing gearbeitete kleine Aufsätze mit Bleiglätteglycerin aufgekittet waren. Auf einem Ring, der sich über das Glasrohr schob, lag wagerecht ein Messingplättchen von 25 · 12 mm, die schmalen Seiten nach vorn, an deren beiden äusseren Ecken schmale, links 5 mm, rechts 40 mm hohe Winkelbleche angesetzt waren. Fest gegen diese Winkel stossend, war auf jede Platte ein geschliffener planparalleler Glasblock von etwa 3 mm Dicke aufgekittet. Auf den beiden Glasplatten ruhte ein Tischchen aus Messing von 25 $\times$ 55 mm Kantenlänge, das mit drei eingeschraubten spitzen Stahlfüsschen versehen war. Durch die Führung des Tischchens durch die Winkelbleche wurde erreicht, dass die drei Füsschen derselben stets nahezu auf denselben Stellen der Glasplatten aufruhten, was für die Definition der Angaben des Manometers von wesentlichem Vorteil war.

Über den beiden vorderen (linken) Füsschen befand sich, an einem aufgeschraubten Messingwinkel festgeklebt, ein dünnes rundes Spiegelchen, das von links her mit einem wagerecht montierten Fernrohr, dessen optische Achse die Mitte des Spiegels traf, beobachtet wurde; dasselbe befand sich in etwa $2^1/_2$ m Entfernung in derselben Höhe fest mit zwei Schellen an der Wand befestigt und so vor Verschiebungen

und Erschütterungen gesichert; senkrecht daneben eine Spiegelschriftskala aus Zelluloid auf Holz, die zum Schutz vor Verziehungen auf ein Winkeleisen aufgeschraubt war.

Die Empfindlichkeit war so gewählt, dass einer Hebung des rechten Tischchenfusses um 0·01 mm eine Änderung der Skaleneinstellung im Fernrohr um etwa 1 mm entsprach.

In das Messmanometer mündeten oberhalb der Kugeln die Zuwege. Der linke führte unmittelbar zu den Pumpen. Um beim Öffnen des Hahnes (1) einen zu plötzlichen Stoss auf das Quecksilber zu vermeiden, war ein Zylindergefäss eingesetzt, das gleichzeitig als Falle für das Quecksilber diente, das bei den zur Einarbeitung nötigen Vorversuchen leicht überstieg. Das angesammelte Quecksilber konnte durch Abbrechen der ausgezogenen Spitze wieder entfernt werden.

Der rechte Weg, der ein ebensolches Gefäss enthielt, führte zunächst durch ein der Manometerfeder analog gebogenes Rohr, das, an seinem oberen Ende festgeklammert, die Bewegungen des rechten Manometerschenkels mitmachen und auffangen sollte, um das übrige Röhrensystem vor Spannungen zu bewahren.

Der rechte Manometerschenkel stand einerseits, wie schon erwähnt, in Verbindung mit dem Druckkessel des Membranmanometers, anderseits mit einer, als Ausgleichsvolumen eingeschalteten Flasche, die gegen ihn durch den Hahn (6) abgeschlossen war. Dieser Hahn besass zwei Bohrungen, deren eine einen Weg gewöhnlicher Weite freigab, deren andere eine Kapillare in den Weg einschaltete, die zur Feinregulierung des Druckes benutzt werden sollte.

Von der Flasche führte ein Rohr zu Hahn (4), der ebenfalls mit doppelter Bohrung einen weiten und einen kapillaren Weg zur Atmosphäre öffnete. Die hier einströmende Luft wurde vorher in Phosphorpentoxydröhren getrocknet.

Ein drittes Rohr führte von der Flasche über die Hähne (3) und (2) zum Pumpenweg. Zwischen den beiden Hähnen war ein offenes Quecksilbermanometer angesetzt, das zur ungefähren Kontrolle des jeweiligen Druckes insbesondere beim Leerpumpen der Apparatur sehr wertvolle Dienste leistete.

Ein zweiter Ansatz führte zum Hahn (5), der wie Hahn (6) ausgebildet war und vor Beginn der Messungen den Weg zum Leerpumpen des Reaktionsgefässes freigab.

Auf dem Weg zur Pumpe war ein Mc Leodmanometer eingebaut, das zur Kontrolle des Druckes im linken Manometerschenkel während der Messungen diente.

angebrachte Druckschraube stand in direkter Berührung mit dem Quecksilber des Manometers, dessen Höhe bei geschlossenem Hahn des Quecksilbergefässes nur durch die Druckschraube reguliert werden konnte. Gedichtet war diese durch ölgetränkte Lederscheiben und hat, da während der Versuche die darauf lastende Quecksilbersäule und der Aussendruck der Atmosphäre sich ungefähr die Wage hielten, immer zufriedenstellend dicht gehalten.

Oberhalb der beiden Manometerkugeln waren feinausgezogene geätzte Glasspitzen eingeschmolzen, die bis in die Mitte der Kugeln hineinragten. Auf diese waren Mikroskope mit etwa sechzigfacher Vergrösserung eingestellt. Die Mikroskope wurden an Bolzen befestigt, die auf Platte und Schlitten eingesetzt waren. Feststellbare Gelenke erlaubten den Bolzen nebst den daran befestigten Mikroskopen die zur Ablesung nötige Neigung zu geben. Da die rechte Kugel zufällig wie eine Zylinderlinse wirkte, das Bild der Spitze infolgedessen im Mikroskop verzerrt erschien, wurde dieser Astigmatismus dadurch behoben, dass vor das Mikroskop ein Stück einer passend geschliffenen Linse gesetzt wurde. Mit Hilfe dieser Zylinderlinse gelang es, im Mikroskop ein ausreichend scharfes Bild der Spitze zu erhalten.

Auf beiden Kugeln waren gleichlange Röhren aufgesetzt, auf die aus Messing gearbeitete kleine Aufsätze mit Bleiglätteglycerin aufgekittet waren. Auf einem Ring, der sich über das Glasrohr schob, lag wagerecht ein Messingplättchen von 25 · 12 mm, die schmalen Seiten nach vorn, an deren beiden äusseren Ecken schmale, links 5 mm, rechts 40 mm hohe Winkelbleche angesetzt waren. Fest gegen diese Winkel stossend, war auf jede Platte ein geschliffener planparalleler Glasblock von etwa 3 mm Dicke aufgekittet. Auf den beiden Glasplatten ruhte ein Tischchen aus Messing von 25×55 mm Kantenlänge, das mit drei eingeschraubten spitzen Stahlfüsschen versehen war. Durch die Führung des Tischchens durch die Winkelbleche wurde erreicht, dass die drei Füsschen derselben stets nahezu auf denselben Stellen der Glasplatten aufruhten, was für die Definition der Angaben des Manometers von wesentlichem Vorteil war.

Über den beiden vorderen (linken) Füsschen befand sich, an einem aufgeschraubten Messingwinkel festgeklebt, ein dünnes rundes Spiegelchen, das von links her mit einem wagerecht montierten Fernrohr, dessen optische Achse die Mitte des Spiegels traf, beobachtet wurde; dasselbe befand sich in etwa $2^1/_2$ m Entfernung in derselben Höhe fest mit zwei Schellen an der Wand befestigt und so vor Verschiebungen

und Erschütterungen gesichert; senkrecht daneben eine Spiegelschriftskala aus Zelluloid auf Holz, die zum Schutz vor Verziehungen auf ein Winkeleisen aufgeschraubt war.

Die Empfindlichkeit war so gewählt, dass einer Hebung des rechten Tischchenfusses um 0·01 mm eine Änderung der Skaleneinstellung im Fernrohr um etwa 1 mm entsprach.

In das Messmanometer mündeten oberhalb der Kugeln die Zuwege. Der linke führte unmittelbar zu den Pumpen. Um beim Öffnen des Hahnes (1) einen zu plötzlichen Stoss auf das Quecksilber zu vermeiden, war ein Zylindergefäss eingesetzt, das gleichzeitig als Falle für das Quecksilber diente, das bei den zur Einarbeitung nötigen Vorversuchen leicht überstieg. Das angesammelte Quecksilber konnte durch Abbrechen der ausgezogenen Spitze wieder entfernt werden.

Der rechte Weg, der ein ebensolches Gefäss enthielt, führte zunächst durch ein der Manometerfeder analog gebogenes Rohr, das, an seinem oberen Ende festgeklammert, die Bewegungen des rechten Manometerschenkels mitmachen und auffangen sollte, um das übrige Röhrensystem vor Spannungen zu bewahren.

Der rechte Manometerschenkel stand einerseits, wie schon erwähnt, in Verbindung mit dem Druckkessel des Membranmanometers, anderseits mit einer, als Ausgleichsvolumen eingeschalteten Flasche, die gegen ihn durch den Hahn (6) abgeschlossen war. Dieser Hahn besass zwei Bohrungen, deren eine einen Weg gewöhnlicher Weite freigab, deren andere eine Kapillare in den Weg einschaltete, die zur Feinregulierung des Druckes benutzt werden sollte.

Von der Flasche führte ein Rohr zu Hahn (4), der ebenfalls mit doppelter Bohrung einen weiten und einen kapillaren Weg zur Atmosphäre öffnete. Die hier einströmende Luft wurde vorher in Phosphorpentoxydröhren getrocknet.

Ein drittes Rohr führte von der Flasche über die Hähne (3) und (2) zum Pumpenweg. Zwischen den beiden Hähnen war ein offenes Quecksilbermanometer angesetzt, das zur ungefähren Kontrolle des jeweiligen Druckes insbesondere beim Leerpumpen der Apparatur sehr wertvolle Dienste leistete.

Ein zweiter Ansatz führte zum Hahn (5), der wie Hahn (6) ausgebildet war und vor Beginn der Messungen den Weg zum Leerpumpen des Reaktionsgefässes freigab.

Auf dem Weg zur Pumpe war ein Mc Leodmanometer eingebaut, das zur Kontrolle des Druckes im linken Manometerschenkel während der Messungen diente.

Als Pumpen war ein Aggregat von zwei Quecksilberdampfstrahlpumpen und einer Diffusionspumpe nach Langmuir eingebaut. Das Vorvakuum wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erreicht. Die Pumpen waren elektrisch geheizt und konnten das für die Versuche nötige Vakuum von 0·001—0·0001 mm leicht erzeugen.

Das Arbeiten mit dem Manometer von Scheel und Heuse gestaltete sich so, dass zunächst bei genau wagerechter Tischchenstellung die Skaleneinstellung beobachtet wurde; sodann wurden bei Druckgleichheit links und rechts die Spitzen ihren Spiegelbildern bis auf einen kleinen, gemessenen Abstand genähert und die korrespondierende Skaleneinstellung beobachtet. Wenn dann im rechten Schenkel ein höherer Druck hergestellt wird, so bringt man, um denselben zu messen, durch Verschieben des Schenkels mit Hilfe der Schraube wieder die ursprüngliche Entfernung von Spitze und Gegenbild hervor, wobei gleichzeitig in der linken Manometerkugel ebenfalls die Spitzenentfernung kontrolliert und mit Hilfe der Druckschraube nachreguliert wird. Die neue Neigung des Tischchens gibt sich in einer anderen Skaleneinstellung zu erkennen. Die Beziehung zwischen der gesuchten Verschiebung des beweglichen Schenkels, d. h. dem zu messenden Druck und den Neigungen des Tischchens bei beiden Ablesungen ergibt sich durch einfache trigonometrische Überlegungen. Man braucht dazu die Kenntnis der Entfernung Skala-Spiegel und den Füsschenabstand des Tischchens. Ersterer wurde direkt zu 2514·4 mm gemessen, letzterer umgekehrt berechnet durch Messung der Ausschläge, welche die Hebung des rechten Füsschens um bekannte Beträge hervorrief.

Hierzu wurden planparallele Stahlblöckchen eines Johannsonsatzes benutzt, deren Dicke auf 0·001 mm genau definiert war[1]). Diese wurden auf den rechten Aufsatz unter das Tischchen gelegt, wobei Staub- und Luftschichten zwischen Stahlblock und Glasplatte der Unterlage sorgfältig vermieden wurden.

Aus Messungen mit Blöckchen von 0·5, 1·0, 2·0 und 3 mm Höhe ergab sich der Füsschenabstand im Mittel zu 54·568 mm bei 21° C. Unter Benutzung dieser Zahl wurden umgekehrt die Höhen der Blöckchen zurückberechnet. Um bei den Messungen eine für die Ablesungen ungünstige zu grosse Neigung des Tischchens zu vermeiden, waren planparallel geschliffene Glasblöcke beschafft, die bei Erreichung einer gewissen Neigung untergelegt wurden. Ihre Dicke war mit dem Zeiss-

---

[1]) Diese wurden von Herrn Prof. Schwerd, Institut für Werkzeugmaschinen, freundlichst zur Verfügung gestellt.

optimeter[1]) mit einer Genauigkeit von 0·001 mm gemessen worden. Zwei hiervon, mit einer Dicke von 4·1225 und 8·003 mm wurden gleichfalls aufgelegt und aus dem Ausschlag unter Benutzung des angenommenen Wertes für den Füsschenabstand ihre Höhe berechnet. Alle berechneten Werte sowohl für die Stahl- wie für die Glasklötzchen stimmten bei häufig wiederholten Messungen mit den wahren auf mindestens 0·001 mm überein. — Bei den Druckmessungen mit Hilfe des so geeichten Manometers wurde in der linken Manometerkugel stets ein Abstand von Spitze zu Spiegelbild von 5 Skalenteilen in der Okularskala des Mikroskops eingestellt. In der rechten Kugel wurde als Normalstellung ein Abstand von 10 Skalenteilen angenommen (da diese Okularskala etwa halb so grosse Skalenteile aufwies). Durch die Skaleneinstellung im Fernrohr bei diesen Spitzenentfernungen und Druckgleichheit links und rechts war die Nullage des Manometers gegeben. Bei der praktischen Benutzung erwies es sich als bequem und zeitsparend, die etwas mühselige Einstellung beider Spitzen auf ihre Normalentfernungen zu vermeiden. Es wurde nur die linke genau auf 5 Skalenteile eingestellt, die rechte durch Heben oder Senken des Schlittens ungefähr einreguliert und ihr Abstand vom Spiegelbild an der Okularskala abgelesen. Durch Eichung liess sich feststellen, dass ein Teil der Okularskala 0·49 mm auf der Messskala entsprachen, so dass die Reduktion auf die Normalentfernung möglich war.

Eine über mehrere Tage fortgesetzte Beobachtung zeigte gewisse Schwankungen des Nullpunktes, die offenbar im Zusammenhang mit Temperaturveränderungen in der Apparatur und dem sie tragenden Mauerwerk stand. Jedoch erreichten diese Schwankungen im Höchstfalle innerhalb eines Tages die Grösse eines Skalenteiles der Messskala. Die Genauigkeit der Ablesung wurde dadurch etwas verringert. Während der Messungen wurde der Nullpunkt so oft als möglich im Laufe des Tages zwischen den Einzelmessungen bestimmt, so dass der zu einer Messung gehörige Wert durch Interpolation mit einiger Sicherheit gefunden werden konnte. Immerhin dürfte die absolute Genauigkeit der Manometeranordnung etwa bei ± 0·003 mm ihre Grenze finden.

Es war dann noch nötig, das Membranmanometer näher in seiner Wirkung zu untersuchen. Die Spitze des auf der Membran aufliegenden Zeigers war so eingerichtet, dass äusserer Überdruck nötig war, um sie gegen die feste Spitze hin zu bewegen. Die beiden Spitzen waren mittels einer kleinen Birne durch das rückwärts in den

[1]) Im Institut für Werkzeugmaschinen.

Kessel eingesetzte Fenster beleuchtet und wurden durch das vordere Fenster mit Hilfe eines Mikroskopes betrachtet. Auch dieses Mikroskop war mit einer Okularskala versehen, auf welche die beiden Spitzen eingestellt werden konnten. Es sollte nun so gearbeitet werden, dass bei den Messungen der Abstand der beiden Spitzen auf der Okularskala abgelesen und in Rechnung gesetzt wurde. Das bei ähnlichen Manometertypen übliche Verfahren, die Nullpunktkorrektur durch Einspielenlassen der beiden Zeiger auf einander zu bestimmen, konnte bei dem zu den Messungen gebrauchten Exemplar nicht in Anwendung kommen, da die Membran eine Unstetigkeit aufwies, die sich darin äusserte, dass der Zeiger wenige Skalenteile vor der Gegenspitze beim Annähern gegen diese mit grosser Beschleunigung über sie hinwegglitt. Bei Erzeugung von Unterdruck im Kessel bewegte sich der Zeiger auf dieselbe Art wieder zurück. Es musste also ein gewisser Bereich der Okularskala geeicht und nur in diesem die Zeigerstellung als für eine Messung brauchbar angesehen werden. Bei der hohen Empfindlichkeit des Membranmanometers konnte dieses Verfahren unbedenklich benutzt werden.

Der Abstand der beiden Spitzen bei Druckgleichheit aussen und innen betrug 116·2 Skalenteile der Okularskala und war auf 1·0 Skalenteile reproduzierbar. Für die abgelesene Abweichung von diesem „Normalabstand“ musste der dieser Abweichung entsprechende Druck in Rechnung gesetzt werden. Dieser Druck war zunächst zu bestimmen.

Hierzu war es nötig, das ganze System zunächst zu evakuieren. Es wurde deshalb eine Verbindung des Reaktionsgefässes mit der Pumpe hergestellt.

An den schon erwähnten Kugelansatz wurde der in Fig. 3 wiedergegebene Ansatz angefügt. Ein doppelt U-förmig gebogenes Quarzrohr, das später zur Aufnahme und zum Sublimieren des Jods dienen sollte, trug einen Ansatz, der durch Einschieben in ein nur wenig weiteres Glasrohr und Verkitten mit weissem Siegellack druckdicht an den Weg zur Pumpe angesetzt wurde. Das Glasrohr führte zu Hahn (5), und war in seinem Verlauf an einer Stelle zu einer U-förmigen Schleife gebogen, die in ein kleines Dewargefäss hineinpasste. Über den Zweck dieser Anordnung wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Der Hahn (5) legte den Weg zur Pumpe frei. Bei der grossen Empfindlichkeit des Manometers war beim Leerpumpen des Gefässes die grösste Vorsicht geboten. Es wurde deshalb zunächst unter Öffnen von Hahn (2) und Hahn (3) und bei geschlossenen Hähnen (1), (5)

und (6) einige Millimeter Überdruck in der Flasche hergestellt, was mit Hilfe des eingefügten Manometers gut zu kontrollieren war. Nach Schliessen des Hahnes (2) wurde dann vorsichtig der kapillare Weg von Hahn (5) freigemacht und so langsam ein Druckausgleich der Flasche mit Reaktionsgefäss und Membranmanometer einerseits, durch Öffnen des Hahnes (6) bei offenem Kesselhahn (7) auch mit Druckkessel und Kugelmanometer andererseits hergestellt.

Nach einiger Übung gelang es, den Druckausgleich gleichzeitig bei geöffneten Hähnen (5) und (6) vor sich gehen zu lassen. Nach beendetem Ausgleich wurde dann wieder nach Abschalten von Kessel und Reaktionsgefäss der Druck in der Flasche erniedrigt, hierauf wieder Druckausgleich hergestellt und so fort. Das Pumpen erstreckte sich über mehrere Tage. Den noch im Apparat befindlichen Wasserdampf fortzuschaffen, erforderte geraume Zeit; erleichtert wurde dieses durch ein vor der Pumpe eingesetztes Rohr mit Phosphorpentoxyd. Auch befand sich im Manometerkessel eine gleichfalls damit gefüllte Flasche, die das in der Asbestpackung des eingebauten Ofens hartnäckig festgehaltene Wasser aufnahm. Nach Entfernen des Wasserdampfes wurde das System bis auf etwa 0·5 mm evakuiert. Die geringe Undichtigkeit des Manometerkessels hatte ein langsames Wiederansteigen des Druckes zur Folge, doch war diese Undichtigkeit, die etwa 0·0007 mm in der Minute betrug, für die Messungen nicht weiter störend. Immerhin mussten während der Zeit, in der nicht gepumpt werden konnte, nach Herstellung von Druckausgleich innerhalb der Apparatur sämtliche Hähne geöffnet werden, auch in Rücksicht auf Druckveränderungen infolge Temperaturschwankungen in dem etwa auf 300° C. befindlichen Reaktionsgefäss. Da dann Druckkessel und Membranmanometer miteinander kommunizierten, war die Gefahr einer Zertrümmerung der Membran durch Überlastung ausgeschaltet.

Nach beendetem Evakuieren wurde durch Schliessen von Hahn (3) der Zusammenhang zwischen den beiden Schenkeln des Kugelmanometers unterbrochen, nachdem vorher sein Nullpunkt festgelegt war. Nunmehr herrschte auf der linken Manometerseite derselbe Druck wie im Innern des Membranmanometers, das auf dem Wege über die offenen Hähne (5), (2) und (1) mit dem linken Schenkel des Messmanometers verbunden war. Nach Schliessen von Hahn (6) wurde durch Öffnen von Hahn (4) auf dem Kapillarweg ein klein wenig Luft in die Flasche einströmen gelassen. Ein Teil des dadurch hier entstandenen Überdruckes wurde vorsichtig durch kurzes Freigeben der Kapillarleitung von Hahn (6) auf die Membran zur Wirkung gebracht.

Es wurde dann die Stellung des Zeigers im Mikroskop abgelesen und sodann der den Manometerkessel abschliessende Hahn (7) zugedreht.

Nun war noch der beim Öffnen von Hahn (6) gleichzeitig auf die rechte Seite des Kugelmanometers wirksam gewordene Druck zu messen, der nach Absperren des Manometerkessels auch nicht mehr durch dessen Undichtigkeit geändert werden konnte. Durch Senken des Schlittens mit der darauf montierten Kugel wurde die Spitze wieder dem nach unten gedrückten Quecksilber genähert. Nach Ablesung des Spitzenabstandes rechts wurde der Ausschlag auf der Messskala, der beim Senken des Schlittens durch die Neigung des Tischchens entstanden war, im Fernrohr abgelesen und gleichzeitig die Temperatur notiert, die ein neben dem Tischchen des Kugelmanometers angebrachtes Thermometer anzeigte. Nunmehr war eine Messung beendet und es konnte nach Verbinden des Manometerkessels mit dem Messmanometer durch Öffnen des Hahnes (7) wieder auf demselben Wege die nächste Messung vorgenommen werden.

Aus 30 Messungen ergab sich im Mittel der Druck, der nötig war, um den Zeiger um einen Skalenteil der Okularskala zu bewegen, zu 0·00154 mm, wobei der mittlere Fehler zu 0·00005 mm berechnet wurde. Es musste also bei allen späteren Messungen die Differenz zwischen dem in Skalenteilen gemessenen Abstand von Zeiger und Gegenspitze und dem normalen von 116·2 Skalenteilen mit obiger Zahl multipliziert und als Korrektur in Ansatz gebracht werden.

Nach beendeter Eichung wurde mit derselben Vorsicht wie beim Evakuieren wieder Luft in die Apparatur eingelassen, die durch Hahn (4) getrocknet in die Flasche einströmte. Durch abwechselndes, vorsichtiges Erhöhen des Druckes im Membranmanometer und im Kessel wurde das ganze System langsam auf Atmosphärendruck gebracht.

Zur Durchführung der Versuche war die Kenntnis der an der Reaktion beteiligten Volumina nötig. Das Volumen des Reaktionsgefässes wurde vor dem Einbau und nach Beendigung der Versuche durch Auswägen mit sorgfältig luftfrei gekochtem Wasser bestimmt und beide Male übereinstimmend zu 280·88 ccm gefunden. Das Volumen der Kapillaren wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt. Schwieriger war die Bestimmung des Rauminhaltes des Membrankörpers. Da ein Auswägen mit Wasser den Bruch eines Exemplares zur Folge hatte, wurde späterhin das Volumen mit Hilfe der Auftriebsmessung an der Mohrschen Wage bestimmt. Um den Körper zum Untertauchen zu bringen, wurde er am Kapillarende verschlossen und mit einer Beschwerung versehen, deren eigener Auftrieb vorher bestimmt war.

Aus dem Gewicht des Quarzes und dem Auftrieb des ganzen Systemes in Wasser berechnete sich das Volumen des Membrankörpers, wobei für die Berechnung des Volumens des Quarzglases die Dichte[1]) von geschmolzenem Quarz = 2·206 gesetzt wurde. Für den zu den endgültigen Messungen benutzten Körper ergab sich ein Volumen von 10·03 ccm. Das Gesamtvolumen der Kapillaren betrug 1·23 ccm, so dass der „schädliche Raum“ mit 11·26 ccm in Rechnung gesetzt werden musste. Dieses Volumen verringerte sich nach jeder Versuchsreihe durch Abschmelzen eines Stückes vom Kondensationsansatz um 0·04 ccm.

Die zur Messung der Temperatur des „schädlichen Raumes“ benutzten Thermometer waren auf ihre Richtigkeit nachkontrolliert. Ihre Abweichungen wie auch die Korrektur für den „herausragenden Faden“ wurden berücksichtigt.

Die Temperaturmessung im Reaktionsgefäss geschah mittels eines Platin-Platinrhodiumelementes, das in einem Schutzrohr aus Quarzglas in dem Kanal der Birne hin und her bewegt werden konnte. Die Einführung des Elementes wurde durch ein weiteres Quarzrohr erleichtert, das ein Stück aus dem Ofenraum herausragte und innen durch die rechte Hilfsheizung hindurch bis an das Reaktionsgefäss heranreichte. Die kalten Lötstellen des Elementes befanden sich stets in Eis. Gemessen wurde die Thermokraft mittels Kompensation, wobei als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer mit Fernrohrablesung diente. Für geeignete, gegen Wärmestrahlung geschützte Aufstellung der Instrumente war Sorge getragen. Das Thermoelement wurde nur zu den Messungen in den Ofen eingeführt, im übrigen durch ein zweites während der Anheiz- oder Abkühlungsperioden ersetzt. Es wurde, nachdem es sorgfältig ausgeglüht war, vor Beginn der Versuche und später nach jeder Messreihe geeicht. Da es nur zu jeder Messung in den Ofen eingeführt wurde, also niemals längere Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt war, zeigte sich im Verlauf der Messungen keine Veränderung der Thermokraft. Als Fixpunkte dienten die Erstarrungspunkte von Zink und Antimon und der Goldschmelzpunkt; die beiden ersten wurden nach der Tiegelmethode, der letzte nach der Drahtmethode ermittelt. Die Eichungen ergaben für:

Zn	419·4° C.	3·412 Millivolt
Sb	630·0° C.	5·503 „
Au	1063·0° C.	10·290 „

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

woraus sich die Konstanten der quadratischen Gleichung

$$e = a + bt + ct^2$$

berechneten zu

$$a = -0{\cdot}285; \quad b = 0{\cdot}008074; \quad c = 0{\cdot}000001767.$$

Da nach Holborn und Day die quadratische Funktion des Thermoelementes zwischen 250° und 1100° C. Gültigkeit besitzt, konnten alle gemessenen Temperaturen, die sämtlich innerhalb dieser Grenzen lagen, mit Hilfe der ermittelten Konstanten aus obiger Gleichung berechnet werden.

Die Messungen.

Die Vorbereitung der Messungen gestaltete sich nun folgendermassen:

Der oben bereits erwähnte, in Fig. 3 wiedergegebene Ansatz wurde geöffnet und in den rechten Schenkel einige Milligramm Jod eingeführt, worauf das Rohr durch Abziehen des oberen Teiles wieder geschlossen wurde. Die beiden U-förmigen Teile des Ansatzes waren aus einem etwa 4 mm weiten Quarzrohr gebogen, das in beiden U-Bogen durch Aufblasen noch etwas erweitert war. In dem hier entstandenen Raum des rechten U-Rohres befand sich das Jod, das nach der Methode von Stas dargestellt war. In einer konzentrierten Jodkaliumlösung war Jod bis zur Sättigung gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt worden. Dieses durch Sublimation noch weiter gereinigte Jod hatte dann längere Zeit im Vakuumexsikkator gestanden.

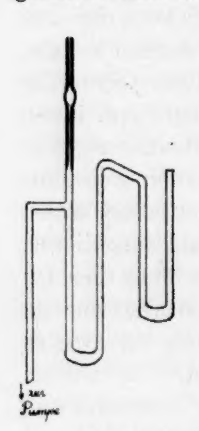


Fig. 3.

Nach Einfüllen des Jods wurde der Apparat wieder auf die schon oben beschriebene Weise vorsichtig evakuiert. Zur Vermeidung eines zu starken Verdampfens von Jod wurde dieses unterhalb 20 mm Druck mit Eis gekühlt, während der bereits oben erwähnte, auf dem Wege zwischen dem Hahn (5) und dem Jodansatz eingefügte U-Bogen gleichzeitig mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde, um das Eindringen von *Hg*-Dampf aus den Pumpen zu vermeiden. Während des Evakuierens wurde das Reaktionsgefäss auf etwa 900° C. erhitzt, zur Entfernung der letzten Gasreste von den Wänden.

Bei einem im Mc Leodmanometer abgelesenen Druck von 0·001 mm wurde das Jod, das sich vorher während mehrerer Stunden auf Zimmer-

temperatur befunden hatte, in das daneben liegende, nun mit Kohlensäure-Alkohol gekühlte U-Rohr übersublimiert. Der äussere Ansatz wurde daraufhin abgeschmolzen.

Es wurden nun noch die letzten Luftreste durch unmittelbares Anschalten der Pumpen an das Reaktionsgefäss und mehrfaches Ausspülen mit dem Dampf des hierzu auf Zimmertemperatur gebrachten Jods herausgeschafft. Als schliesslich im Reaktionsgefäss nur noch ein Druck von 0·0005—0·001 mm herrschte, wurde der Weg zur Pumpe abgeschmolzen.

Es blieb nun nur noch übrig, die für die Messungen nötige Menge Joddampf in das Reaktionsgefäss hineinzugeben, nachdem dessen Temperatur wieder auf etwa 250° C. gefallen war. Der das Jod enthaltende Ansatz wurde in einen mit Glycerin gefüllten Glaszylinder eingetaucht, in dem sich gleichzeitig Rührer und Thermometer befanden. Eine kleine Sparflamme erhöhte langsam die Temperatur des Bades, so dass die Steigerung des Dampfdruckes des Jods und damit die Druckzunahme im Reaktionsgefäss in einem Tempo vor sich ging, das ständige Kompensation des Ausschlages des Membranmanometers gestattete, ohne für ein Zertrümmern der Membran durch zu plötzlichen Überdruck fürchten zu lassen. Sämtliche Teile des Reaktionsraumes befanden sich auf höherer Temperatur als das Jod, so dass Kondensation an irgendeiner Stelle ausgeschlossen war. Über dem Glycerinbad war um den oberen Teil des Kugelansatzes ein Heizrohr geschoben; die Lücke zwischen diesem und dem Bad wurde durch eine kleine Wasserstoffflamme des Knallgasbrenners geheizt, der bei Erreichung des vorgesehenen Druckes den Ansatz an dieser Stelle abschmelzen sollte.

Nachdem bei einer Temperatur des Reaktionsgefässes von 250° C. ein Joddruck von etwa 5 mm erreicht war, wurde der Ansatz abgeschmolzen. Nach Überschieben des Heizöfchens über den Kugelansatz war nunmehr der Apparat zur Messung fertig.

Die Messungen wurden so rasch als möglich durchgeführt, wobei der Apparat im Verlauf von drei Wochen Tag und Nacht unter Kontrolle blieb. Die Gründe hierfür lagen in folgendem: Es war gelegentlich beobachtet worden, dass der zur Heizung der Hauptöfen dienende, dem städtischen Netz entnommene Strom manchmal, unter Umständen für Stunden, unterbrochen war. Die dann notwendigerweise erfolgende Abkühlung des Ofenraumes und die hieraus resultierende Druckabnahme hätte bald einen Unterdruck erzeugen müssen, der zur Zertrümmerung der Membran führen musste.

Eine mittels eines Relais in den Stromkreis eingeschaltete Alarmglocke sollte eine Unterbrechung des Stromes anzeigen. Die sofortige Kompensation der Druckabnahme durch mitgehendes Evakuieren des Manometerkessels konnte Schlimmeres verhüten. Zum Glück ist der Fall während der Messungen nicht eingetreten. Die Undichtigkeit des Kessels erforderte aber auch ausserdem eine ständige Überwachung. Es war ratsam, mindestens alle 3—4 Stunden das Membranmanometer zu kontrollieren und etwaige Korrekturen des im Kessel herrschenden Druckes vorzunehmen.

Vor jeder Messung erforderte zunächst die Einstellung einer konstanten Temperatur 2—3 Stunden. Während dieser Zeit wurde durch Nachregulieren der Hilfsheizungen an den Ofenenden für eine gleichmässige Temperaturverteilung längs der Birne Sorge getragen; es liess sich leicht erreichen, dass die Differenz der Enden gegen die Mitte nicht mehr als 1—2° betrug. Bei der eigentlichen Messung lag dann das Thermoelement in der Mitte der Birne; es wurde jedoch jedesmal nach Beendigung der Messung kontrolliert, dass die Temperaturverteilung unverändert geblieben war, und dann die bei der Messung abgelesene Temperatur auf die Mitteltemperatur umgerechnet.

Die Temperaturen des schädlichen Raumes wurden vor und nach jeder Messung festgestellt. Sie änderten sich in diesem Zeitraum nicht. Auch die Temperatur am Tischchen des Kugelmanometers wurde ständig kontrolliert. Sie schwankte während sämtlicher Messungen zwischen 19° und 21° C. und konnte für die Auswertung der Messungen unberücksichtigt bleiben, da die Grösse der Wärmeausdehnung des Tischchens und damit eine Änderung des Füsschenabstandes erst bei grösseren Temperaturdifferenzen eine Rolle spielen würde.

Die einzelne Messung verlief nun so, dass nach Ablesung des Thermoelementes zunächst der Zeiger des Membranmanometers in eine zur Messung geeignete Lage gebracht und seine Stellung notiert wurde. Nach sofortigem Schliessen des Kesselhahnes wurde sodann die Einstellung und Ablesung des Kugelmanometers vorgenommen und der Ausschlag auf der Messskala beobachtet. Nach Wiederverbindung von Manometer und Druckkessel konnte eine neue Messung erfolgen.

Der auf der linken Seite des Kugelmanometers herrschende Druck wurde im Mc Leodmanometer kontrolliert. Er wurde vor jeder Messung durch längeres Pumpen möglichst erniedrigt und lag meist zwischen 0·002 und 0·0001 mm. Um seine Grösse, vermehrt um den Quecksilberdampfdruck, wurde der errechnete Druck korrigiert.

Zu Beginn einer jeden Messreihe wurden zunächst einige Messungen bei tieferen Temperaturen ausgeführt, bei denen eine Dissoziation praktisch noch nicht in Frage kam. Sie dienten zur Bestimmung der im Reaktionsraum und Manometer befindlichen Jodmenge. Da bei den kleinen Drucken die Dissoziationen von etwa 500° C. an praktisch messbar wurden, wurden diese Messungen zwischen 250° und 400° C. ausgeführt. Es folgten dann eine Anzahl Messungen zwischen 600° und 1100° C. und am Ende jeder Messreihe wieder eine Kontrollmessung bei tieferen Temperaturen.

Zwischen die Messungen waren natürlich, wie schon mehrfach erwähnt, stets Bestimmungen des Nullpunktes des Kugelmanometers eingeschoben worden.

Nach Beendigung einer Messreihe wurde das über den Kugelansatz geschobene Öfchen durch ein etwas kürzeres Heizrohr ersetzt, welches das untere Kügelchen und ein Stück Kapillare frei liess. Dieser herausragende Teil des Kugelansatzes wurde auf 0° C. gebracht und die hierauf einsetzende Abnahme des Druckes infolge Kondensation des Jods verfolgt. War der Druck um 1—1·5 mm gefallen, so wurde das Kügelchen rasch abgeschmolzen und über den verbleibenden Kondensationsansatz wieder das vorher abgenommene Öfchen geschoben. Es folgte dann mit der jeweils im Reaktionsraum verbliebenen Gasmenge eine neue Messreihe.

Auf diese Weise wurden drei Messreihen mit jedesmal verringerter Jodkonzentration durchgemessen.

Nach Beendigung der letzten Messreihe sollte die noch verbliebene Jodmenge in dem Ansatz kondensiert werden. Da die Kondensation bei 0° C. nur sehr langsam vor sich ging, wurde zur Kühlung mit Kohlensäure-Alkohol übergegangen. Hierbei zeigte sich ein ziemlich rasches und vollständiges Zurückgehen des Druckes auf einen nicht mehr messbaren kleinen Betrag von weniger als 0·001 mm. Wurde dann der Ansatz wieder auf 0° C. gebracht, so stieg der Druck zu einem viel grösseren Wert an, als dem Dampfdruck von Jod entsprach. Dieser sollte nach Messungen von Baxter, Hickey und Holmes[1]) bei 0° C. 0·030 mm betragen. Es war also offenbar trotz aller Vorsicht eine geringe Menge Wasserdampf in den Apparat gelangt, vielleicht aus der Knallgasflamme beim Zuschmelzen des Apparates; die relativ grosse Menge des ursprünglich eingefüllten Jods hat so offenbar etwas Wasserdampf absorbiert, der dann beim vorher erwähnten Über-

[1]) Baxter, Hickey und Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 127 (1907).

sublimieren der kleinen Jodmenge, die später als Vorrat zum Füllen des Reaktionsraumes diente, mit dieser zusammen bei der tiefen Temperatur kondensiert wurde. Eine neue Füllung des Apparates, wobei sich der Fehler leicht hätte vermeiden lassen, und Wiederholung der Messreihen konnte leider aus äusseren Gründen nicht mehr erfolgen, und man musste daher zur Auswertung der Messungen die Menge des Wasserdampfes bestimmen und als Korrektur in Ansatz bringen. Nachdem der gesamte Reaktionsraum mit Ausnahme des Membranmanometers, das in Rücksicht auf die sonst in Frage gestellte Dichtigkeit der Stopfbüchse geheizt bleiben musste, auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde der nun vorhandene Druck gemessen, während der Kondensationsansatz nach wie vor auf 0° C. gehalten wurde. Die Temperatur des Reaktionsgefässes wurde mittels Normalthermometer, das in den Ofen eingesteckt wurde, bestimmt.

Die gemessenen Drucke wurden zunächst auf 0° C. umgerechnet und der hierfür gefundene Wert für die Berechnung der Korrektur der gemessenen Drucke verwertet.

Die Umrechnung geschah nach der Formel:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{v_2}{T_2} + \frac{v_2'}{T_2'}}{\frac{v_1}{T_1} + \frac{v_1'}{T_1'}},$$

worin v das Volumen des Reaktionsraumes, v' das des schädlichen Raumes bedeutet. In das Volumen des Reaktionsgefässes konnte ohne merklichen Fehler das Volumen der auf Zimmertemperatur befindlichen Teile der Kapillaren einbezogen werden. In der folgenden Zusammenstellung sind die gemessenen Drucke, bereits verringert um den Dampfdruck des festen Jods bei 0° (0·030 mm), unter p angeführt, unter T und T' die Temperaturen von Reaktionsraum und Manometer, unter p_0 der auf 0° C. umgerechnete Druck; v und v' waren 281·89 bzw. 10·13 ccm.

d	T	T'	p_0
0·415	293·75	407·1	0·382
0·411	293·74	406·1	0·379
0·407	293·73	406·6	0·375
0·415	293·83	410·1	0·382
0·413	293.85	409·9	0·380
			Mittel: 0·380

Der Wert 0·380 mm diente als Grundlage für die Berechnung des von den gemessenen Drucken in Abzug zu bringenden Korrekturdruckes. Es war nicht anzunehmen, dass dieser sich von Messreihe zu Messreihe geändert hatte, weil ja stets die Kondensation des herausgenommenen Jods nur mit Eiskühlung erfolgt war und bei 0° der Dampfdruck des Wassers noch weit über dem gemessenen liegt.

In den folgenden Tabellen, die die Zusammenstellung der Ergebnisse enthalten, ist unter T der Mittelwert der für eine Gesamtmessung festgestellten Temperaturen angegeben, unter v das Volum des Reaktionsgefässes, berechnet aus dem Volum bei Zimmertemperatur mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases. T' und T'' sowie

Tabelle 1.

$A_1 = 0·03681$
$A_2 = 0·03649$
$A_3 = 0·03682$
$A_{11} = 0·03612$

$A_{\text{Mittel}} = 0·03661$

Nr.	T	T'	T''	v	v'	v''	p	p'	$p-p'$	α	$K_p \cdot 10^3$
1	593·6	401·0	396	281·02	10·10	1·16	5·388	0·810	4·578	—	—
2	622·5	393·0	397	281·04	10·18	1·08	5·587	0·846	4·741	—	—
3	654·5	401·5	397	281·05	10·10	1·16	5·907	0·888	5·019	—	—
4	918·6	392·0	397	281·17	10·10	1·16	8·678	1·214	7·464	0·1043	0·4321
5	1052·8	393.4	400	281·23	10·18	1·08	11·446	1·375	10·071	0·3471	7·261
6	1020·9	392·5	401	281·21	10·18	1·08	10·607	1·336	9·271	0·2659	3·703
7	1156·0	392·0	402	281·27	10·18	1·08	13·743	1·494	12·249	0·5425	26·89
8	1260·2	391·0	401	281·32	10·18	1·08	16·010	1·613	14·397	0·7188	81·01
9	1143·1	390·5	399	281·27	10·10	1·16	13·365	1·478	11·887	0·5065	21·44
10	1035·5	391·5	400	281·22	10·10	1·16	10·904	1·353	9·551	0·2912	4·658
11	607·7	394·0	—	281·03	11·26	—	5·421	0·828	4·593	—	—

Tabelle 2.

$A_1 = 0·02734$
$A_2 = 0·02741$
$A_3 = 0·02750$
$A_{12} = 0·02750$

$A_{\text{Mittel}} = 0·02744$

Nr.	T	T'	T''	v	v'	v''	p	p'	$p-p'$	α	$K_p \cdot 10^3$
1	539·0	394·0	402	281·00	10·18	1·04	3·841	0·739	3·102	—	—
2	564·1	399·0	404	281·01	10·18	1·04	4·021	0·772	3·249	—	—
3	585·5	398·0	401	281·02	10·18	1·04	4·176	0·800	3·376	—	—
4	915·1	395·5	402	281·17	10·18	1·04	6·946	1·211	5·735	0·1378	0·5843
5	1086·5	395·0	402	281·24	10·18	1·04	9·775	1·416	8·360	0.4671	12·28
6	1203·2	394·0	403	281·29	10·10	1·12	11·994	1·550	10·444	0·7254	61·05
7	1212·0	394·0	402	281·30	10·10	1·12	12·157	1·559	10·598	0·7436	68·99
8	1231·4	396·0	405	281·31	10·10	1·12	12·529	1·583	10·946	0·7843	92·08
9	1120·2	397·0	404	281·26	10·10	1·12	10·504	1·455	9·049	0·5601	21·77
10	999·2	396·0	404	281·20	10·18	1·04	8·201	1·314	6·887	0·2752	2·969
11	1384·2	396·0	404	281·37	10·10	1·12	14·710	1·755	12·955	0·9593	764·6
12	540·0	401·0	404	281·00	10·18	1·04	3·870	0·741	3·129	—	—

Tabelle 3.

$A_1 = 0{\cdot}02053$
$A_2 = 0{\cdot}02045$
$A_3 = 0{\cdot}02039$ $\qquad A_{\text{Mittel}} = 0{\cdot}02046$
$A_9 = 0{\cdot}02046$

Nr.	T	T'	T''	v	v'	v''	p	p'	$p-p'$	α	$K_p \cdot 10^3$
1	596·4	398	—	281·02	11·18	—	3·379	0·814	2·565	—	—
2	541·8	398	—	281·00	11·18	—	3·076	0·734	2·333	—	—
3	530·8	397	—	281·00	11·18	—	3·010	0·729	2·281	—	—
4	945·8	396	400	281·18	10·18	1·00	5·858	1·243	4·615	0·2047	1·062
5	991·0	396	400	281·20	10·18	1·00	6·400	1·296	5·104	0·2879	2·427
6	1096·8	395	402	281·25	10·18	1·00	7·857	1·420	6·437	0·5228	12·74
7	1226·8	394	399	281·30	10·10	1·08	9·559	1·567	7·992	0·7679	60·45
8	1343·8	394	399	281·36	10·10	1·08	10·745	1·698	9·047	0·8808	164·7
9	558·3	399	—	281·00	11·18	—	3·167	0·765	2·402	—	—

v' und v'' bedeuten Temperaturen und Volumina der schädlichen Räume (Manometer und Kapillare); p ist der gemessene Druck, p' die davon abzuziehende Korrektur, $p-p'$ also der korrigierte Druck, der als Grundlage für die Rechnung diente. Aus den bei $T < 700^\circ$ ausgeführten Messungen ergaben sich die über jeder Tabelle angegebenen A für die Gesamtfüllung von Reaktionsgefäss und schädlichem Raum in Millimolen undissoziiertem J_2. Mit Hilfe des daraus gewonnenen Mittelwertes von A wurden nun in bekannter Weise die Werte von Dissoziationsgrad α und Gleichgewichtskonstante K_p (bezogen auf Atmosphären) berechnet, die in den beiden letzten Spalten angeführt sind.

Diskussion der Ergebnisse.

Zur Ausgleichung und Auswertung der Versuchsergebnisse wurden die zusammengehörigen Werte von $\log K_p$ und $\frac{1}{T}$ als Ordinate und Abszisse aufgetragen; es ergibt sich, wie die van 't Hoffsche Gleichung verlangt, da die Wärmetönung in dem betrachteten Gebiet nahe konstant ist, im Mittel eine Gerade, von der die Einzelwerte unregelmässig nach beiden Seiten abweichen. Die Gerade lässt sich darstellen durch:

$$\log K_p = -\frac{35100}{4{\cdot}571 \cdot T} + 5{\cdot}134.$$

Tabelle 4 gibt den Vergleich zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Werten von $\log K_p$: es ist daraus zu ersehen, dass abgesehen von einigen Werten, namentlich bei den höchsten Temperaturen und entsprechend hohem Dissoziationsgrad, wo die Messfehler natürlich besonders stark ins Gewicht fallen, die nach beiden Seiten unregelmässig verteilten Abweichungen ein bescheidenes

Tabelle 4.

T	Reihe	$\log K_{p_{ber.}}$	$\log K_{p_{gef.}}$	$\log K_{p_{ber.}} - K_{p_{gef.}}$
915·1	2	— 3·253	— 3·233	— 0·020
918·6	1	— 3·221	— 3·365	+ 0·144
945·8	3	— 2·992	— 2·974	— 0·018
991·0	3	— 2·611	— 2·615	+ 0·004
999·2	2	— 2·547	— 2·527	— 0·020
1020·9	1	— 2·385	— 2·431	+ 0·046
1035·5	1	— 2·278	— 2·332	+ 0·054
1052·8	1	— 2·156	— 2·139	— 0·017
1086·5	2	— 1·930	— 1·911	— 0·019
1096·8	3	— 1·863	— 1·895	+ 0·032
1120·2	2	— 1·718	— 1·662	— 0·057
1143·1	1	— 1·580	— 1·669	+ 0·089
1156·0	1	— 1·505	— 1·571	+ 0·066
1203·2	2	— 1·245	— 1·214	— 0·031
1212·0	2	— 1·199	— 1·161	— 0·038
1225·8	3	— 1·122	— 1·219	+ 0·097
1231·4	2	— 1·099	— 1·036	— 0·063
1260·2	1	— 0·956	— 1·092	+ 0·136
1343·8	3	— 0·578	— 0·783	+ 0·205
1384·2	2	— 0·411	— 0·117	— 0·294

Mass nicht übersteigen. Die aus der Formel folgende Wärmetönung von 35100 bezieht sich auf die Mitteltemperatur der Messungen, d. h. auf $T = 1073$. Da C_p von $J = 5$, C_p von J_2 bei diesen Temperaturen gleich 9 zu setzen ist, folgt für $T = 1273$ (Mitteltemperatur der Versuche von Bodenstein und Starck) $Q_p = 35300$, während Bodenstein und Starck den ein wenig höheren Wert 36900 angeben. Ein genauerer Vergleich der Ergebnisse beider Messreihen lehrt, dass für die tieferen Temperaturen die Übereinstimmung zwischen unseren Werten und denen, die aus der Formel folgen, welche Bodenstein und Starcks Versuche zusammenfasst, vorzüglich ist, während bei den höheren Temperaturen unsere Werte ein wenig kleiner sind, wie folgende Tabelle zeigt, in der die $\log K_p$ aus der angeführten, unsere Versuche gut darstellenden Gleichung berechnet sind, während die $\log K'_p$ entsprechend die aus der Gleichung von Bodenstein und Starck folgenden Werte bedeuten:

T	$\log K_p$	$\log K'_p$
900	— 3·408	— 3·406
1000	— 2·543	— 2·506
1100	— 1·847	— 1·769
1200	— 1·265	— 1·149
1300	— 0·773	— 0·641
1400	— 0·352	— 0·200

Da die Unsicherheit von Q_p bei beiden Versuchsreihen auf etwa 1000 cal. zu schätzen ist, liegt die Übereinstimmung noch innerhalb der Fehlergrenze und man wird als wahrscheinlichsten Wert für Q_p bei $T = 1273$ das Mittel, also 36100 cal. mit einer Unsicherheit von ungefähr 800 cal. anzunehmen haben.

Die chemische Konstante des einatomigen Jods findet man aus dem Gleichgewicht der Dissoziation bekanntlich auf die Weise, dass man das Gleichgewicht mit Hilfe der van 't Hoffschen Gleichung auf irgend eine beliebige Temperatur umrechnet, für die der Dampfdruck des J_2 über festem Jod bekannt ist, z. B. für 0° C. Dadurch hat man dann gleichzeitig den Dampfdruck des einatomigen Jods über festem Jod, seine Verdampfungswärme berechnet sich leicht aus der Dissoziationswärme und der bekannten Verdampfungswärme des J_2 zu J_2-Dampf; man besitzt also alle Daten, um aus der Dampfdruckgleichung für einatomige Stoffe die chemische Konstante zu berechnen, falls die spezifische Wärme C_p des Kondensats als Funktion der Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt herab bekannt ist. Bezüglich der Rechnung kann auf die zitierte Abhandlung von Nernst[1]) verwiesen werden. In die Berechnung des Gleichgewichts bei 0° C. aus den Messungen bei hohen Temperaturen geht die spezifische Wärme C_p von J- und J_2-Gas ein. Die erstere ist 5; setzt man mit Nernst für letztere, die experimentell nur wenig sicher festgelegt ist, den Wert 8 ein, so erhält man unter Benutzung der Versuchsergebnisse von Bodenstein und Starck ($Q_{p1273} = 36900$ cal., $\log K_{p1273} = -0{\cdot}77$) für die chemische Konstante $C = 2{\cdot}10$. Dieser Wert erniedrigt sich, wenn wir mit $Q_{p1273} = 36100$ rechnen und entsprechend auch für $\log K_{p1273}$ den um 0·07 kleineren Mittelwert aus beiden Versuchsreihen zugrunde legen, auf 2·00, d. h. gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Werte 1·53 um 0·47 zu gross. Ein Fehler von 1000 cal. in der Wärmetönung würde die chemische Konstante um 0·08 verändern. Eine Korrektur des angenommenen Wertes der spezifischen Wärme des J_2-Gases ist von geringem Einfluss auf das Ergebnis und braucht kaum berücksichtigt zu werden; denn ein kleinerer Wert für C_p hätte eine Erniedrigung der chemischen Konstante zur Folge, der Wert $C_p = 8$ dürfte aber bereits ein Minimum für den Mittelwert von C_p für das Temperaturgebiet zwischen $T = 273$ und $T = 1273$ darstellen. Den Einfluss auf das Resultat, der durch die Unsicherheit der spezifischen Wärme des festen Jods hereinkommt, schätzt Nernst auf 0·1. Zufälliges Zusammen-

1) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 185 (1916).

wirken der besprochenen Fehler im gleichen Sinne würde also die Differenz von 0·47 auf etwa 0·3 herabdrücken. Um auch diese noch zu beseitigen, bedürfte es eines auch noch zufällig im gleichen Sinn wirkenden Fehlers in der Verdampfungswärme des festen Jods im Betrage von etwa 5%, angesichts der ausgezeichneten Übereinstimmung der Dampfdruckbestimmungen von Baxter, Hickey und Holmes[1]) einerseits, Naumann[2]) andererseits eine wenig wahrscheinliche Annahme. Immerhin scheint eine unabhängige Nachprüfung wünschenswert und soll durchgeführt werden.

Das Ergebnis der Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Hoffnung, durch eine Neubestimmung des Dissoziationsgleichgewichtes $J_2 \rightleftarrows 2J$ die Diskrepanz zwischen empirischer und theoretischer chemischer Konstante des einatomigen Jods zu beseitigen, sich bisher nicht erfüllt hat. Die Übereinstimmung könnte nur erreicht werden, wenn die übrigen in die Rechnung eingehenden Grössen, namentlich der den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des festen Jods charakterisierende Wert $\beta\nu = 106$ und die Verdampfungswärme des Jods sich als mit unerwartet grossen Fehlern behaftet herausstellen sollten. Eine ähnliche Abweichung in gleichem Sinne liegt möglicherweise beim Brom[3]) vor, leider fehlen hier zur Entscheidung genügend zuverlässige Bestimmungen der spezifischen Wärme des festen Broms bei tiefen Temperaturen. Ferner wurde neuerdings von Ladenburg und Minkowski[4]) daselbe für *Na* und vielleicht für *K* beobachtet. Es ist immerhin auffallend, dass in allen diesen Fällen, in denen vorläufig die zu erwartende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie fehlt, die Abweichung im gleichen Sinn ($C_{\text{beob.}} > C_{\text{theor.}}$) liegt und von etwa gleichem Betrage (etwa 0·3) ist. Gewisse theoretische Betrachtungen von Schottky[5]) würden diese Differenz, falls sie sich als reell erweisen sollte, vielleicht verständlich erscheinen lassen.

---

[1]) Baxter, Hickey und Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 127 (1907).
[2]) Naumann, Diss., Berlin 1907.
[3]) H. Braune, loc. cit.
[4]) Ladenburg und Minkowsky, Zeitschr. f. Physik **8**, 138 (1921).
[5]) Schottky, Physik. Zeitschr. **22**, 1 (1921); Physik. Zeitschr. **23**, 9 (1922).

Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Nachtrag zu der Arbeit:

Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen[1].

Von

H. G. Grimm.

Herr Prof. Franck machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, dass aus neuen Wellenlängenmessungen von Th. Lyman[2], die in der „Nature" publiziert sind, zu entnehmen sei, dass alle Heliumterme um 0·8 Volt = 18·4 k cal. zu gross angenommen wurden, worüber er gerade eine Mitteilung an die Zeitschr. f. Physik gesandt hat. Da auch Knippings Messungen der Ionisierungsarbeiten der Halogenwasserstoffe und die Bestimmung der Dissoziationswärme D_H des H_2 durch Franck, Knipping und Krüger die Eichung mit He benutzen, wird es eventuell notwendig, in der oben genannten Arbeit bei einer Reihe von Zahlenwerten eine Korrektur anzubringen. Diese Korrektur lässt jedoch die gezogenen Folgerungen völlig unberührt, da für alle Schlüsse nur Differenzen von Gitterenergien benutzt wurden, bei denen die Korrektur von 18·4 k cal. herausfällt.

Durch die Lymansche Korrektur scheint sich auch die Unstimmigkeit zwischen Borns theoretischen Gitterenergien und den auf empirische Daten gegründeten aufzuklären[3].

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Messungen von Lyman wären folgende Zahlen zu korrigieren:

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 113 (1922).

[2] Nature **110**, 278 (1922).

[3] Herr Prof. Born überliess mir in dankenswerter Weise nach Kenntnisnahme meiner Arbeit die Publikation über den Vergleich der Gitterenergien und beabsichtigt einstweilen keine weitere Stellungnahme.

S. 116. Von den U_{HX}-Werten Knippings sind je 18·4 k cal. abzuziehen. Für D_H (Tabelle 1) ist 42 k cal.[1]) einzusetzen. Mit den korrigierten Zahlen folgt dann aus dem Kreisprozess:

$$E_{Cl} - D_{Cl} = 61{\cdot}4 \pm 10\ k\ \text{cal.};\quad E_{Br} - D_{Br} = 65{\cdot}5 \pm 10\ k\ \text{cal.}$$

$$E_J - D_J = 63{\cdot}9 \pm 10\ k\ \text{cal.};\quad E_{(CN)} - D_{(CN)} = 18{\cdot}7 \pm 10\ k\ \text{cal.}$$

S. 135. $U_{NaJ} = 76{\cdot}5 + 117{\cdot}5 + 26 - 63{\cdot}9 = 156{\cdot}1 \pm 11\ k\ \text{cal.}$

$U_{ZnJ_2} = 64{\cdot}2 + 35{\cdot}8 + 665{\cdot}6 - 127{\cdot}8 = 637{\cdot}8 \pm 25\ k\ \text{cal.}$

S. 136—138. Von den Absolutwerten der Tabellen 12 und 14 sind je 23·9 k cal. abzuziehen (18·4 k cal. Korrektur von Lyman, 1·5 k cal. Differenz der D_H-Werte von Franck und Langmuir, 4 k cal. von der Aufrundung von U_{NaJ}). — Von den Absolutwerten der Tabelle 13 sind je 39·8 k cal. abzuziehen ($2 \times 18{\cdot}4$ k cal. Korrektur von Lyman, $2 \times 1{\cdot}5$ k cal. Differenz der D_H-Werte). Die Differenzwerte in Tabelle 12—14 bleiben unberührt.

S. 139. Tabelle 15 ist durch folgende Tabelle zu ersetzen, in der die aus Borns Formel (10) folgenden Gitterenergien eingeklammert unter den auf empirische Daten gegründeten stehen:

	Cl	*Br*	*J*
Na	180·7 (181·6)	168·5 (171·6)	156·1 (158·3)
K	164·8 (162·9)	154·1 (155·3)	143·4 (145·1)
Rb	159·5 (155·5)	149·6 (148·7)	139·4 (139·5)

Die Abweichungen zwischen theoretischen und empirischen Gitterenergien betragen höchstens 2·6%, doch muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass zur Berechnung des Ausgangswertes $U_{NaJ} = 156{\cdot}1$ k cal. der Langmuirsche Wert $D_H = 42$ k cal. benutzt wurde, und dass die Übereinstimmung in der Tabelle ganz davon abhängt, wie weit die Dissoziationswärme des Wasserstoffs richtig ist.

S. 140. Zeile 4 bis 8 ist zu streichen von „die Übereinstimmung" bis „sind".

---

[1]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 860 (1912); Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 217 (1917); Isnardi, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 405 (1915).

S. 146. In Fig. 3 sind alle Absolutwerte um 23·9 k cal. zu verringern.

S. 150. Anm. 1 ist zu streichen.

Druckfehler-Berichtigung.

S. 160. Unter Fig. 11 muss es heissen:

$$\Delta Q = \Delta W - \Delta J - \Delta S.$$

S. 162. Es muss heissen:

$$\frac{1}{2}(Q_{Na_2O} - Q_{MgO}) = \frac{1}{2}(U_{Na_2O} - U_{MgO}) + \frac{1}{2} S_{Mg} - S_{Na} + \frac{1}{2} J_{Mg} - J_{Na}.$$

Bücherschau.

Physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentieren im Unterricht an höheren Schulen und technischen Lehranstalten von A. F. Weinhold. Sechste vermehrte und verbesserte Auflage. Herausgegeben von L. Weinhold. XI und 1022 Seiten mit 702 Figuren und 7 Tafeln. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1921. Preis geh. M. 180.—.

Über die fünfte Auflage dieses bekannten und beliebten Handbuches wurde in dieser Zeitschrift berichtet. Die sechste Auflage unterscheidet sich nicht wesentlich von der vorhergehenden. Wie der Bearbeiter selbst betont, wurde die Literatur der letzten Jahre aus äusseren Gründen weniger berücksichtigt. Bei der nächsten Auflage wären wohl unter anderem Versuche über Lichtelektrizität und über den Tyndalleffekt aufzunehmen, die Abschnitte über Fluoreszenz und Phosphoreszenz, sowie über die Farbenlehre, zu erweitern.

Das Buch bedarf wohl keiner Empfehlung mehr. Der Grundsatz des Verf., dem auch der Herausgeber dieser Auflage treu geblieben ist, nur selbst erprobte Anordnungen aufzunehmen, hat dieses Buch zu einem ungewöhnlich verlässlichen Ratgeber bei Experimentalvorlesungen gemacht. Der Schatz experimenteller Erfahrung, der in diesem Buch enthalten ist, wird aber auch bei sonstigen experimentellen Arbeiten von Nutzen sein können. *Halban.*

Lehrbuch der Physik von B. Dessau. Vom Verf. aus dem Italienischen übertragen. Erster Band: Mechanik, Akustik, Wärmelehre. VIII und 620 Seiten mit 490 Figuren im Text. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1922. Preis geh. M. 160.—, geb. M. 190.—.

Das vorliegende Lehrbuch behandelt die Physik etwa in dem Umfang, wie es bei den Vorlesungen für Mediziner und Naturwissenschaftler üblich ist. Die Darstellung ist vollständig elementar gehalten und verzichtet gänzlich auf den Gebrauch der Differential- und Integralrechnung.

Angesichts der Tatsache, dass es bereits eine grössere Zahl von Lehrbüchern dieser Art in deutscher Sprache gibt, erscheint es fraglich, ob ein Bedürfnis für ein weiteres vorlag, gegen das sich nichts einwenden lässt, das aber auch den schon vorhandenen gegenüber sich nicht durch besondere Eigenart auszeichnet. Insbesondere wird man von neuen Lehrbüchern der Physik verlangen müssen, dass sie sich durch die einmal eingebürgerte Auswahl und Art der Darstellung des Stoffes möglichst wenig beeinflussen lassen und der jüngsten Entwicklung der Physik genügend Rechnung tragen. Ein entscheidendes Urteil darüber, ob das vorliegende Buch in dieser Beziehung befriedigt, wird wohl erst der zweite Band gestatten. *Halban.*

Chemie und Mineralogie. Ein Handbuch für Lehrer an Volks-, Fortbildungs- und Gewerbeschulen und zum Selbstunterricht von G. Forker. XVI und 432 Seiten mit 58 Figuren (lebensvoller Unterricht, Band 7). Dürrsche Buchhandlung, Leipzig 1922. Preis geh. M. 54.—, geb. M. 60.—.

Das vorliegende Buch stellt sich vor allem die Aufgabe, die Lehrer an Schulen der genannten Art beim Unterricht zu beraten, nicht nur in bezug auf die Auswahl und Behandlung des Stoffes, sondern vor allem auch in bezug auf die technische Durchführung der Demonstrationen und Übungsbeispiele. Dementsprechend werden zunächst in einem allgemeinen Teil die dem Unterricht dienenden Einrichtungen, Lehrräume und Lehrmittel behandelt. Als Musterbeispiel werden hier die Einrichtungen für den chemischen Unterricht am Lehrerseminar in Leipzig-Connewitz eingehend beschrieben.

Der zweite, weit umfangreichere Teil behandelt die Lehrstoffe. Hier wird sichtlich der grösste Wert darauf gelegt, möglichst in engem Anschluss an das tägliche Leben vorzugehen und nur Dinge zu besprechen, die sich anschaulich demonstrieren lassen. Da dabei die theoretischen Deutungen stark zurücktreten, erscheint die Frage, ob die Darstellung nicht gelegentlich von veralteten Anschauungen ausgeht, von untergeordneter Bedeutung. Das Buch beruht zweifellos auf grosser Lehrerfahrung und feinem Verständnis für das, was geeignet ist, das Interesse der Schüler zu wecken und von ihnen aufgenommen zu werden, und es wird deshalb den Lehrern ihre Aufgabe ausserordentlich erleichtern. *Halban.*

Über die Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (mit besonderer Berücksichtigung der Sulfidsole) von F. V. v. Hahn. 75 Seiten mit 13 Figuren. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von W. Herz. Band XXVI. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1922. Preis geh. M. 5.—.

Das Heft gibt einen Überblick über die Darstellungsmethoden der erwähnten Sole, ihre Stabilitätsbedingungen, die Flockung und ihren zeitlichen Verlauf, sowie über die Versuchsanordnungen zu dessen quantitativer Verfolgung. Der Darstellung ist die Theorie von v. Weimarn zugrunde gelegt. Da nicht nur die Zeitschriftenliteratur zusammengetragen, sondern auch eigene noch nicht veröffentlichte Versuche des Verf. aufgenommen wurden, wird das Heft denen von Nutzen sein, die auf diesem Gebiet arbeiten wollen. *Halban.*

Maschinenkunde für Chemiker von A. v. Ihering. Zweite Auflage. VIII und 360 Seiten mit 305 Figuren und 6 Tafeln. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Herausgegeben von G. Bredig. Band III. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1922. Preis geh. M. 105.—, geb. M. 130.—.

Die zweite Auflage weist gegenüber der ersten keine wesentlichen Veränderungen auf, doch zeigt die Durchsicht, dass überall die inzwischen gemachten Fortschritte berücksichtigt sind. Auch ist an vielen Stellen auf inzwischen erschienene Literatur (Bücher und zusammenfassende Darstellungen) verwiesen.

Das Buch ist vor allem den Studenten der Chemie an Universitäten zu empfehlen, da an vielen Universitäten keine Vorlesungen über Maschinenkunde für Chemiker gehalten werden. *Halban.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich. Auf Wunsch liefert die Verlagshandlung Film-Diapositive oder Glanzpapier-Abzüge der Figuren zu Projektionszwecken zum Selbstkostenpreis.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 50 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (20 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 100 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.** in **Leipzig**, Markgrafenstraße 4—6 zu senden.
